Carlos André Gonçalves Baptista Nabiço
Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Processo de adsorção de ácido clofíbrico em carvões activados: Efeito do pH da solução e da dureza da água

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Sofia Dias Mestre Homem, Doutora, FCUL
Co-orientador: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira
Arguente: Doutor Moisés Luzia Gonçalves Pinto

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março/ 2013

Carlos André Gonçalves Baptista Nabiço
Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

Processo de adsorção de ácido clofíbrico em carvões activados: Efeito do pH da solução e da dureza da água

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Sofia Dias Mestre Homem, Doutora, FCUL
Co-orientador: Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Doutora, FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira
Arguente: Doutor Moisés Luzia Gonçalves Pinto

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março/ 2013

A presente Dissertação foi realizada na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, no Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes em parceria com o grupo de Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologias. Do trabalho desenvolvido resultou uma apresentação em painel na 37ª Reunion Ibérica de Adsorción (RIA) em Sevilha, Espanha, que se realizou em Setembro 2012; e numa comunicação aceite na reunião do Grupo Español del Carbón que se realizará em Madrid em Outubro de 2013.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a minha co-orientadora, professora doutora Isabel Fonseca, pelo aconselhamento dado na escolha do tema da tese e consequentemente pela oportunidade concedida de trabalhar numa área tão interessante como a abordada neste trabalho.

Um agradecimento muito especial a minha orientadora, doutora Ana Mestre, que esteve dia após dia ao meu lado, sempre com uma enorme dedicação e apoio ao longo destes meses de trabalho. Evidenciado sempre uma paciência extraordinária, principalmente nos períodos mais complicados que atravessei durante o tempo de trabalho, e um enorme conhecimento na área, conhecimento este que me tentou transmitir ao máximo e que se revelou fundamental não só para a realização deste trabalho, mas também para trabalhos futuros. Muito obrigado!

Á professora doutora Ana Paula Carvalho um merecidíssimo agradecimento pelo seu apoio, tomada de decisão e dedicação na elaboração deste trabalho. Quero dizer também que aprendi muito consigo e que a sua alegria no trabalho é contagiante. Muito obrigado!

Á Quimitejo pelo fornecimento de ambos os carvões activados comerciais.

Aos meus pais, Carlos Nabiço e Maria Nabiço, por todo o apoio demonstrado não só durante a realização deste trabalho, mas ao longo de todo o curso! Muito obrigado por nunca terem desistido de me apoiar de todas as maneiras que vos foi possível, mesmo naqueles momentos em que falhei! Espero no futuro conseguir compensar tudo o que fizeram por mim!

Á minha tia Lurdes Gaspar e prima Fátima Gaspar pelo apoio e especialmente por me terem acolhido em casa delas durante todo o período deste trabalho e assim me terem facilitado muito a vida. Obrigado e jamais serão esquecidas!

Aos muitos amigos que me têm acompanhado durante a vida e sempre me apoiaram em tudo, um grande obrigado e dizer que não vou referir nomes para não correr o risco de me esquecer de alguém, mas vocês sabem quem são, sabem que são a família que não me foi dada mas que eu escolhi para me acompanhar até agora e para sempre!

Por último quero agradecer à pessoa mais importante da minha vida, a minha irmã Patrícia, porque mesmo estando a milhares de quilómetros de distância nunca deixou de me apoiar, de me aconselhar e desta forma tornar mais fácil a minha caminhada até ao fim do trabalho. Muito obrigado não só por isto, mas por tudo o que tens feito por mim e espero que no futuro que a distância em quilómetros entre nós seja muito menor, mas se assim tiver que ser sabes que podes sempre contar comigo para tudo!

A todos vocês, família e amigos, um grande abraço e um sincero obrigado, acredito que nada disso seria possível sem o vosso apoio, carinho e companheirismo!

MUITO OBRIGADO!

Resumo

No presente trabalho estudou-se a remoção de ácido clofíbrico por adsorção em carvões activados e avaliou-se a influência da dureza da água e do pH da solução no processo de adsorção. Seleccionou-se um carvão essencialmente microporoso e outro com uma estrutura micro e mesoporosa (amostras comerciais). Os carvões demonstraram um bom desempenho na remoção do ácido clofíbrico, apresentando-se como boas alternativas para a sua remoção em estações de tratamento de águas residuais.

As cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico apresentaram um melhor ajuste à equação cinética de pseudo-segunda ordem, sendo também avaliados os modelos de difusão externa e intrapartícula. Os dados de equilíbrio de um modo geral apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich e permitiram confirmar os resultados obtidos nos ensaios cinéticos.

O estudo da influência da dureza da água na adsorção do ácido clofíbrico mostrou uma interferência significativa dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no processo de adsorção, verificando-se sempre um aumento da eficiência de remoção com o aumento da dureza da água, sendo este mais marcado nos sistemas com carvão CP, devido à sua estrutura mesoporosa menos desenvolvida. No que respeita à influência do pH da solução no processo de adsorção o aumento do pH leva à diminuição da eficiência de remoção, em todos os sistemas estudados, sendo que o aumento da dureza consegue compensar em parte esta diminuição. Esta diminuição é explicada por dois factores: (i) aumento significativo da solubilidade com o aumento de pH de 3 para 8; e (ii) a pH 8 a molécula está desprotonada tendo uma maior esfera de solvatação, o que contribui para que haja maior impedimento estereoquímico à sua difusão dentro da estrutura porosa dos carvões até aos centros activos de adsorção. Para todos os sistemas estudados o carvão com maior volume de (super)microporos apresentou maiores capacidades de adsorção.

Palavras-chave: Carvões Activados, Ácido Clofíbrico, Adsorção em Fase Líquida, Dureza da Água, pH da Solução, Solubilidade.

Abstract

The present work was focused in the adsorption of clofibric acid in activated carbons and in the evaluation of the influence of water hardness and solution pH on the adsorption process. Two different activated carbons were selected for this study: one microporous and another one with micro+mesopores (commercial samples). Both solids showed good performances for clofibric acid removal, proving to be good alternatives to be used in water treatment facilities dealing with this kind of pollution.

The adsorption kinetics of clofibric acid presented a better adjustment to the pseudo-second order kinetic equation, the external diffusion model and intraparticle diffusion model were also evaluated. The equilibrium results presented a better adjustment to the Freundlich model and allow to confirm the results obtained in the kinetic assays.

Concerning the influence of the water hardness in the clofibric acid adsorption the results obtained showed a significant interference of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in the adsorption process. The increase in water hardness leads to the increase of the removal efficiency, being this effect more evident in the systems employing carbon CP, due to its less developed mesoporous structure. Concerning the influence of pH solution on the adsorption process, increasing the pH leads to a decrease in the removal efficiency, in all the studied systems, although the increase in the water hardness partially compensates the mentioned decrease. The referred decrease can be explained by two factors: (i) a significant increase in solubility by increasing the pH from 3 to 8; (ii) at pH 8 the molecule is deprotonated presenting a larger solvation sphere, which contributes to create a greater stereochemical hindrance to its diffusion within the activated carbon porous structure to reach the active adsorption centers. In all the studied systems the activated carbon with the highest volume of (super)microporous showed the best adsorption capacity.

Keywords: Activated Carbons, Clofibric Acid, Liquid Phase Adsorption, Water Hardness, Solution pH, Solubility.

Índice

Índice de Figuras

Índice de Tabelas

Glossário de abreviaturas

ppb – Partes por bilião

PPCPs – Compostos farmacêuticos e de Higiene e Cuidado Pessoal do acrónimo inglês para *Pharmaceutical and Personal Care Products*

Clof – Ácido clofíbrico

ppt – Partes por trilião

ETARs - Estações de tratamento de águas residuais

EPA - *U.S. Environmental Protection Agency*

NA – Não acessível

ND – Não detectado

LOD – Limite de Detecção (do acrónimo inglês para *Limit of Detection*)

EC_{50} - Concentração efectiva em 50% dos indivíduos (do acrónimo inglês para *effective concentration*)

NOEC – Concentração para a qual não se observam efeitos (do acrónimo inglês para *No Observed Effect Concentration*)

LOEC – Menor concentração para a qual se observam efeitos (do acrónimo inglês para *Lowest Observed Effect Concentration*)

ppm – Partes por milhão

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada (do acrónimo inglês *Internacional Union of Pore and Applied Chemistry*)

PAC – Carvão activado em pó (do acrónimo inglês *Powdered Activated Carbon*)

GAC – Carvão activado granular (do acrónimo inglês *Granular Activated Carbon*)

CP – Carvão activado comercial obtido a partir de casca de coco

VP – Carvão activado comercial obtido a partir de madeira

W - Água mili-Q, 0 mg L^{-1} de equivalentes de carbonato de cálcio

W80 – Água moderadamente dura, 80 mg L^{-1} de equivalentes de carbonato de cálcio

W200 - Água dura, 200 mg L^{-1} de equivalentes de carbonato de cálcio

ICP – Espectroscopia por emissão de plasma (do acrónimo inglês para *Inductively Coupled Plasma*)

Glossários de Símbolos

q_t - Quantidade de soluto adsorvido no tempo *t* por massa de adsorvente

t - Tempo

C_0 - Concentração inicial de soluto

C_t - Concentração de soluto no tempo *t*

V - Volume da solução de adsorvível

W - Massa de carvão seco

k_1 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

k_2 - Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem

q_e - Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente

h - Velocidade de adsorção inicial obtida pela equação cinética de pseudo-segunda ordem

$t_{1/2}$ - Tempo de meia vida obtido pela equação cinética de pseudo-segunda ordem

S – Área interfacial especifica;

C_e - Concentração de soluto no equilíbrio

K_s – Constante de transferência de massa pela equação cinética do modelo de difusão externa

A - Constante relacionada com a resistência a difusão

k_p - Coeficiente de difusão intrapartícula

q_m - Capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente

K_L - Constante de Langmuir

ΔH – Variação da Entalpia

T - Temperatura

R – Constante dos gases ideais

K_F - Constante de Freundlich

n_F - Expoente de Freundlich

m - Massa do composto

A_{BET} - Área superficial específica determinada pelo método BET, área superficial aparente ou área BET

V_{total} - Volume poroso total (volume adsorvido a p/p_0 = 0,95)

V_{meso} - Volume mesoporoso

$V_{\alpha\ total}$ - Volume total de microporos estimado pelo método α_s

$V_{\alpha\ ultra}$ - Volume de ultramicroporos estimado pelo método α_s

$V_{\alpha\ super}$ - Volume de supermicroporos estimado pelo método α_s

$W_{0\ N2}$ - Volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de N_2 a 196 °C

$W_{0\ CO2}$ - Volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de CO_2 a 0 °C

pH_{PZC} - pH no ponto de carga zero

R^2 - Coeficiente de determinação

$q_{e,calc}$ - A quantidade de soluto adsorvida, calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem

$C_{e,calc}$ - Concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio calculada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem

re - Eficiência de remoção

C/C_0 - Concentração relativa de soluto em solução

χ^2- Análise não-linear do teste qui-quadrado

1. Introdução Teórica

A água é um recurso de grande valor para qualquer povo ou nação, pelas mais diversas razões, seja por questões básicas de sobrevivência, seja por razões estratégicas ligadas à soberania dos países, questões culturais, modo de vida etc, e, por estes motivos é sempre tratada como assunto de maior importância. Como tal, pelo seu valor e escassez, é necessário utilizá-la e aproveitá-la da melhor maneira. Nesta óptica, o tratamento das águas existentes no planeta torna-se um tema de estudo muito importante e actual.

Ao longo das últimas décadas, e devido ao constante desenvolvimento da tecnologia e em particular das técnicas de controlo de qualidade de águas, surgiu uma nova classe de poluentes de águas, os compostos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs do acrónimo inglês para *Pharmaceutical and Personal Care Products*) [1]. Compostos farmacêuticos utilizados pelos humanos bem como pelos animais, incluindo antibióticos, hormonas, tranquilizantes, entre outros, têm vindo a ser detectados de forma progressiva nas águas superficiais, subterrâneas e mesmo nas águas para consumo humano. Uma grande quantidade de princípios activos é distribuída pelo meio ambiente através das descargas de autoclismos, pela utilização de estrume nas plantações e por descargas de águas residuais sobre os solos.

Em 1998 cientistas alemães reportaram que, se forem realizadas as análises adequadas, podem ser detectados entre 30 a 60 fármacos numa amostra de água superficial [2]. A concentração dos PPCPs na água é da mesma ordem de grandeza (partes por bilião -ppb) das concentrações nos quais os pesticidas são normalmente encontrados [1]. Apesar de não se saber ao certo quais os efeitos de, dia após dia, se beberem águas contaminadas, que podem ser um cocktail de pesticidas, antibióticos, analgésicos etc, sabe-se que a prevenção é a melhor arma para combater efeitos nocivos para a saúde humana.

A razão pela qual os fármacos apresentam tanto interesse neste contexto é o facto de estes serem desenvolvidos com o intuito de desempenharem um efeito biológico aliado a elevadas persistências. Alguns destes compostos são lipofílicos, ou seja, têm tendência a dissolver-se na gordura, o que lhes confere a habilidade de passar através das células e actuar dentro das mesmas. Uma vez excretados para o meio ambiente, entram na cadeia alimentar e a sua concentração aumenta à medida que vão sendo consumidos por seres de maiores dimensões ao longo da cadeia alimentar. De referir ainda que, dependendo do princípio activo, 50% a 90% de uma dosagem de fármacos é excretada inalterada e persiste no meio ambiente [3].

Outro problema resultante da presença de fármacos no ambiente é o desenvolvimento da resistência das bactérias aos antibióticos. Os antibióticos só são úteis aos humanos enquanto a bactéria não é resistente aos seus efeitos. Os sistemas de esgotos dos hospitais descarregam quantidades substanciais de antibióticos no ambiente, fazendo com que as bactérias estejam

expostas aos antibióticos e favorecendo desta forma a possibilidade do desenvolvimento de bactérias multirresistentes [4].

Pelas razões mencionadas é cada vez mais importante melhorar as técnicas de controlo de qualidade da água e estudar metodologias de remediação cada vez mais eficazes que permitam remover compostos farmacêuticos presentes em quantidades vestigial nos cursos de água e mais particularmente de águas potáveis.

O primeiro estudo que detectou medicamentos numa água residual teve lugar na estação de tratamento de águas residuais do “Big Blue River” na cidade do Kansas em 1976. O problema foi devidamente registado na literatura científica e depois foi ignorado por 15 anos [5]. Em 1992, investigadores alemães procuravam herbicidas na água quando notaram a presença de um químico que não conseguiram identificar [6]. Esse composto acabou por ser identificado como sendo o ácido clofíbrico (Clof), composto alvo desta tese, que é um composto usado por muitas pessoas em larga quantidade (1 a 2 gramas por dia) para reduzir os níveis de colesterol no sangue [1]. Com base nesta descoberta, a procura de ácido clofíbrico no ambiente foi muito intensificada.

Após esta primeira descoberta, investigadores de todo o mundo têm monitorizado as concentrações de ácido clofíbrico e outros compostos farmacêuticos ou metabolitos em rios, lagos, estações de tratamento de águas, águas potáveis, águas do mar, etc [7]. Para surpresa de todos, descobriu-se que todo o Mar do Norte continha quantidades significativas de ácido clofíbrico. Com base no volume do mar, que é de aproximadamente $4{,}8 \times 10^{18}$ litros, e tendo em conta que a concentração média de ácido clofíbrico é 1 a 2 partes por trilião (ppt), os investigadores estimaram que o mar continha cerca de 48 a 96 toneladas de ácido clofíbrico, pensa-se que entrem no mar por ano 50-100 toneladas [1]. Desde então, vários estudos detectaram a sua presença em afluentes provenientes de estações de tratamento de águas residuais (ETARs) mostrando que os processos actualmente utilizados nas estações de tratamento de água não são eficazes para a eliminação de certos PPCPs [8-11].

1.1 Ocorrência de fármacos em ambientes aquáticos

A ocorrência de fármacos em quantidades residuais em diversos tipos de águas é um tema de investigação importante e actual a nível internacional. De facto, diversos estudos demonstram que os fármacos, que actualmente têm uma produção de milhares de toneladas, e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos nos mais variados locais do mundo, Europa, América, Ásia [7]. Normalmente estes compostos são detectados no meio ambiente em concentrações na ordem dos ppbs e ppts.

Na Tabela 1, construída com base nos resultados compilados por Daniele Maia Bila e Márcia Dezotti, são apresentadas as concentrações médias de compostos farmacêuticos detectados em diversos tipos de águas em todo o mundo [7].

Tabela 1 - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente [7]. Os compostos farmacêuticos estão organizados por classe terapêutica e dentro de cada classe os princípios activos são apresentados por ordem alfabética.

Substância	Concentração média no meio ambiente	Tipo de água	País
Analgésicos			
Ácido Acetilsalicílico	0,22 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Alemanha
Antibióticos			
Ciprofloxacina	0,02 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
Clorotetraciclina	0,42 µg L^{-1}		
Eritromicina	0,1 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	0,15 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	2,5 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
Lincomicina	0,06 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
Norfloxaxina	0,12 µg L^{-1}		
Oxitetraciclina	0,34 µg L^{-1}		
Penicilina	1,8 a 5,9 ng L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
Roxitrocina	0,05 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	0,56 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,58 - 1,0 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
Sulfametoxazol	0,006 - 0,15 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	410 ng L^{-1}	Água de Subsolo	Alemanha
	30 - 85 ng L^{-1}	Água Superficial	
	0,03 µg L^{-1}		
	300±12 - 1500±320 ng L^{-1}	Efluente de ETAR	
	0,4 µg L^{-1}		
Tetraciclina	0,11 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	1,2 a 4,2 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
Trimetoprim	0,013 - 0,15 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	0,15 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,31 - 0,66 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
	2,5 µg L^{-1}		
Tilosina	0,04 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
Vancomicina	0,7 a 3,8 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
Anti-convulsivos			
Carbamazepina	0,25 µg L^{-1}	Água superficial	Alemanha
	2,1 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	

Tabela 2 (continuação) - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente [7]. Os compostos farmacêuticos estão organizados por classe terapêutica e dentro de cada classe os princípios activos são apresentados por ordem alfabética.

Substância	Concentração média no meio ambiente	Tipo de água	País
Anti-inflamatórios			
Diclofenaco	0,02 a 0,06 µg L^{-1}	Água Superficial	Brasil
	6,2 ng L^{-1}		Mar do Norte
	0,15 µg L^{-1}		Alemanha
	0,81 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
	200 a 370 ng L^{-1}		Suécia
Indometacina	0,17 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,27 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
	0,95 µg L^{-1}	Água Residual	Brasil
Ibuprofeno	0,07 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,01 µg L^{-1}		Brasil
	0,087 µg L^{-1}		Canadá
	1,5 - 7,8 ng L^{-1}		Suécia
	0,37 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Alemanha
	2 - 81 ng L^{-1}		Suécia
	1-3,3 µg L^{-1}	Água Residual	
Anti-lipémicos			
Bezafibrato	0,35 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	2,2 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
	1,0 µg L^{-1}		Brasil
	1,2 µg L^{-1}	Água Residual	
Bloqueadores β			
Betaxolol	0,057 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Alemanha
Bisoprolol	0,057 µg L^{-1}		
Propanolol	0,17 µg L^{-1}		
	0,012 µg L^{-1}	Água Superficial	
Fármacos Psiquiátricos			
Diazepam	0,0053 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,0033 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	

Tabela 3 (continuação) - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente [7]. Os compostos farmacêuticos estão organizados por classe terapêutica e dentro de cada classe os princípios activos são apresentados por ordem alfabética.

Substância	Concentração média no meio ambiente	Tipo de Água	País
Hormonas			
17α-Etinilestradiol	0,073 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	0,45 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,009 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Canadá
	0,3 - 1,7 ng L^{-1}		Itália
	<0,2 - 2,2 ng L^{-1}		Itália e Holanda
	2 ng L^{-1}		Suécia
	<0,5 - 10 ng L^{-1}	Água Residual	Itália e Holanda
	0,005 µg L^{-1}		Brasil
	4,5 ng L^{-1}		Suécia
17β-Estradiol	0,009 -0,16 µg L^{-1}	Água natural	EUA
	0,0015 µg L^{-1}	Água Residual	Alemanha
	0,021 µg L^{-1}		Brasil
	0,006 µg L^{-1}		Canadá
	<0,5 - 17 ng L^{-1}		Itália e Holanda
	1,1 ng L^{-1}		Suécia
	2 - 48 ng L^{-1}	Efluente de ETAR	Inglaterra
	<0,5 - 7 ng L^{-1}		Itália e Holanda
	0,5 ng L^{-1}		Suécia
	2-12 µg L^{-1} //mulher/dia	Naturalmente excretado por uma mulher por dia	Naturalmente excretado por uma mulher por dia
Estrona	0,027 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	0,2 - 17 ng L^{-1}		Inglaterra
	0,027 µg L^{-1}	Água Residual	Alemanha
	0,04 µg L^{-1}		Brasil
	20- 132 ng L^{-1}		Itália
	<0,5 - 38 ng L^{-1}		Itália e Holanda
	5,8 ng L_{-1}		Suécia
	0,02 a 0,05 µg L^{-1}	Água Superficial	Brasil
	0,009 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Alemanha
	0,0093 µg L^{-1}		Canadá
	2,5 - 82,1 ng L^{-1}		Itália
	<0,5 - 54 ng L^{-1}		Itália e Holanda
	0,5 ng L^{-1}		Suécia
Estriol	0,019 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
	1,2 - 3,1 ng L^{-1}		Inglaterra
	24 - 188 ng L^{-1}	Água Residual	Itália
	0,43 - 18 ng L^{-1}	Efluente de ETAR	
Progesterona	0,11 µg L^{-1}	Água Natural	EUA
Testosterona	0,116 µg L^{-1}		

Tabela 4 (continuação) - Concentrações médias de fármacos detectados no meio ambiente [7]**.** Os compostos farmacêuticos estão organizados por classe terapêutica e dentro de cada classe os princípios activos são apresentados por ordem alfabética.

Substância	Concentração média no meio ambiente	Tipo de Água	País
Meios de contraste de Raios-X			
Iopadimol	4,3 ±0,9 µg L^{-1}	Água Residual	Alemanha
	0,49 µg L^{-1}	Água Superficial	
	0,26 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
Ioprimida	0,10 µg L^{-1}	Água Superficial	
	0,75 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
Iomeprol	1,6 ±0,4 µg L^{-1}	Água Residual	
	0,10 µg L^{-1}	Água Superficial	
	0,37 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	
Metabolito			
Ácido Clofíbrico	1,0 µg L^{-1}	Água Residual	Brasil
	0,066 µg L^{-1}	Água Superficial	Alemanha
	0,02 a 0,03 µg L^{-1}		Brasil
	0,049 µg L^{-1}		Canadá
	0,01 - 18 ng L^{-1}		Mar do Norte
	1- 9 ng L^{-1}		Suécia
	0,36 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	Alemanha
Ácido Fenofíbrico	0,45 µg L^{-1}	Água superficial	Alemanha
	0,38 µg L^{-1}	Efluente de ETAR	

1.2 Destino dos fármacos no meio ambiente

Geralmente, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reacções metabólicas, contudo, uma quantidade significativa desses princípios activos e seus metabolitos são excretados na urina e fezes, sendo frequentemente encontrados nas águas residuais.

Na Figura 1 é apresentado um esquema com as principais rotas de contaminação dos fármacos no meio ambiente.

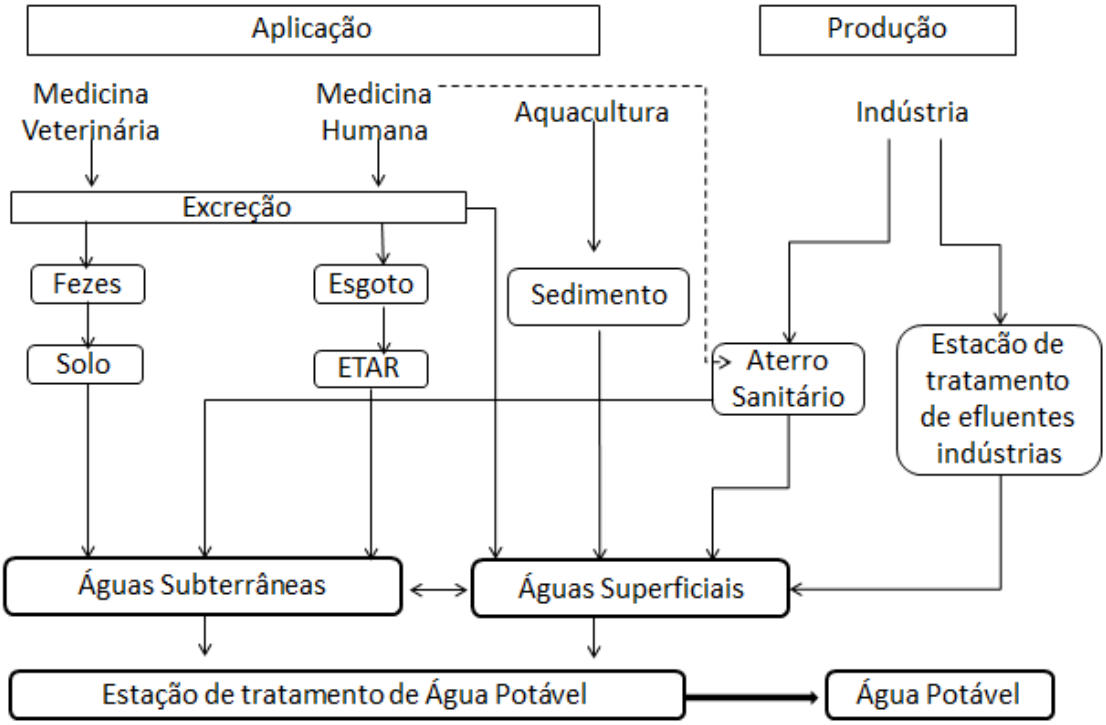


Figura 1 – Rotas de contaminação dos fármacos no ambiente – Adaptado de [7].

A indústria farmacêutica devido ao depósito de resíduos em aterros sanitários, os hospitais e postos médicos devido ao seu elevado volume de águas residuais, etc, são obviamente fontes deste novo modo de poluição aquática, porém, uma contribuição muito significativa advém das águas residuais urbanas [7].

Como já foi referido anteriormente, a contaminação das águas por fármacos advém maioritariamente das terapêuticas médicas, quer ao nível da medicina humana quer na medicina veterinária [3-4]. Os compostos farmacêuticos acabam por surgir nas águas através da excreção dos mesmos, uma vez que a urina e outros excrementos contêm vestígios de vários medicamentos metabolizados de forma incompleta. Estes compostos podem passar intactos pelos sistemas de tratamento de águas convencionais, sendo detectados em rios lagos, mares e até mesmo nos aquíferos. Por outro lado, também há fármacos não consumidos que acabam por ser colocados directamente no lixo, terminando em aterros sanitários, podendo vir a contaminar por lixiviação as águas subterrâneas [7].

Uma outra rota de contaminação de fármacos no ambiente aquático advém da utilização de estrume animal como fertilizante, o que contribui para contaminação das águas subterrâneas [7]. De facto, a puericultura consome elevadas quantidades de medicamentos e particularmente de antibióticos que são usados como promotores de crescimento na produção de gado, na produção avícola e são intensivamente usados como aditivos de alimento de peixe na aquacultura. Sendo assim, podem contaminar o solo, águas subterrâneas e superficiais [7].

Além dos produtos farmacêuticos, todos os compostos relacionados com a higiene pessoal também têm sido detectados em estudos de monitorização de contaminação de água, facto já referido na Tabela 1. Geralmente, esses produtos são ingredientes activos ou conservantes usados em cosméticos, produtos de higiene ou perfumes. Por exemplo, certas fragrâncias usadas em muitos cosméticos, detergentes, produtos de higiene e outros produtos de cuidados pessoais, têm suscitado preocupação entre a comunidade científica devido à sua persistência e possíveis impactos ambientais adversos. Alguns países tomaram já medidas para proibir a utilização de alguns dos produtos desta classe [12]. Entre outros contaminantes surgem, por exemplo, compostos presentes nos protectores solares, que têm sido detectados em lagos e rios.

1.3 Sistemas de tratamento de água

Os sistemas de tratamento de água além de serem uma das maiores aplicações do carvão activado, estão directamente relacionados com o tema deste estudo, por estas razões de seguida será abordado o funcionamento dos mesmos e o modo como o carvão activado é aplicado nestes sistemas.

Nas últimas décadas a diminuição da qualidade da água é uma consequência natural do crescimento exponencial da população mundial e do aumento da produção de resíduos provenientes das actividades domésticas e industriais. Em função disto, a contaminação das massas hídricas é um tema que gera preocupação a nível mundial. Como tal, de forma a garantir a qualidade da água, é necessário proceder ao seu tratamento para que o seu consumo não provoque qualquer dano ao organismo humano e para que ocorra diminuição do impacto ambiental das descargas de efluentes provenientes da agricultura e da população em geral.

Nas ETARs podem ocorrer três destinos/fenómenos a qualquer fármaco individual:

a. Pode ser biodegradável, ou seja, mineralizado a dióxido de carbono e água, como por exemplo, o ácido acetilsalicílico;
b. Pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado apenas parcialmente, como as penicilinas;
c. Ser persistente como o clofibrato, que é um anti-lipídico [7].

De acordo com a qualidade da água na origem (características físicas, químicas e microbiológicas) é implementado um sistema de tratamento de água para abastecimento. Estes sistemas podem ter configurações muito distintas sendo constituídos por processos e operações unitárias que permitam a obtenção de água com a qualidade final pretendida, ou

seja que cumpram os fluxos e concentrações de contaminantes estipulados pela legislação em vigor [13].

Na Figura 2 apresenta-se um exemplo de uma sequência de operações e processos unitários que configuram um sistema de tratamento de água convencional, neste caso para uma água superficial (tratamento físico e químico e desinfecção). O tratamento convencional é constituído pelas seguintes etapas: pré-oxidação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção [13].

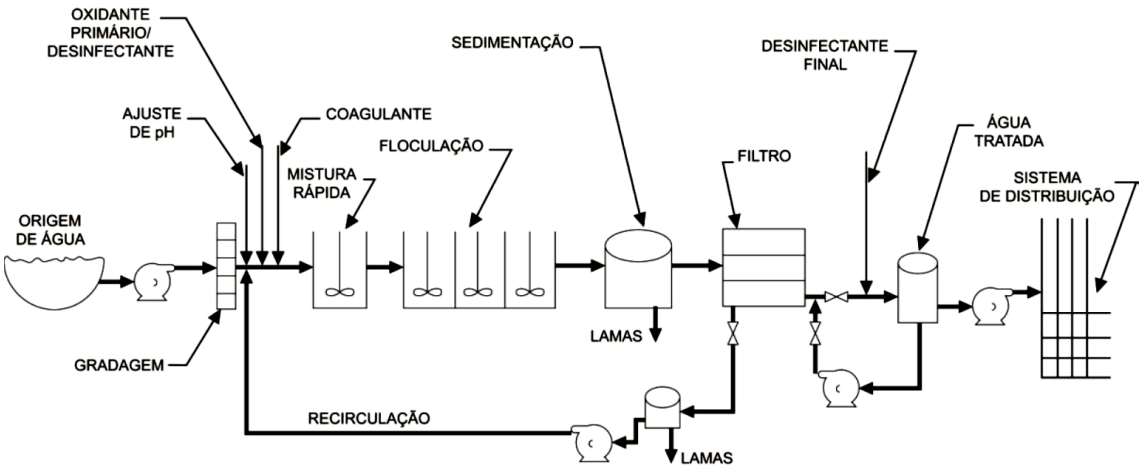


Figura 2 - Tratamento convencional de água superficial para abastecimento - adaptado de [13].

Como referido anteriormente, o desenho de cada uma das operações depende do tipo de água a tratar, das suas características, do volume e da qualidade do efluente desejado, assim como da sua finalidade. As primeiras etapas às quais são submetidas as águas residuais, tem uma denominação genérica de pré-tratamento, que inclui uma série de operações físicas como gradeamento (para eliminação das matérias de maior tamanho, remoção de areia etc), sedimentação primária, remoção de óleo e gordura, neutralização do pH entre outras. Na etapa seguinte, denominada de tratamento primário, a água fica em repouso nos tanques de sedimentação, onde se separam as partículas de materiais inorgânicos e orgânicos que, devido ao seu tamanho, escapam dos tratamentos anteriores. Em determinadas situações, como em casos onde a carga é elevada ou a natureza da água a tratar assim o exige, podem acrescentar-se produtos químicos que favoreçam a formação de agregados de maior dimensão aumentando desta forma a eficiência da operação [14].

Os sólidos separados, lamas e lodos primários são enviados para a linha de lamas, enquanto a água chega ao que se considera a etapa mais importante do processo, que, usualmente, recebe o nome de tratamento secundário. Esta etapa consiste na aceleração do processo biológico que ocorreria na natureza, eliminando, desta forma, a matéria orgânica com o auxílio

de microorganismos. O processo mais utilizado é o sistema de lamas activadas, que se leva a cabo em bioreactores (com recurso a tratamento aeróbico) onde a biomassa é mantida em suspensão [14].

Os sistemas de tratamento convencionais (primário e secundário) são, contudo, insuficientes para eliminar, de forma satisfatória, os contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nas águas, já que, na sua maioria, são compostos que os microorganismos não conseguem metabolizar como fonte de carbono, podendo, em alguns casos, inibir a actividade destes ou produzir bioacumulação na cadeia trófica. Por isso, actualmente, são necessários tratamentos mais efectivos para reduzir o potencial impacto ambiental dos efluentes e cumprir as legislações cada vez mais restritas. Como tal, para obter uma depuração eficaz da água, é necessário submete-la a tratamentos terciários, que são mais específicos que os tratamentos primários e secundários. Dos vários tratamentos terciários já estudados, e alguns já implementados em ETARs, é de salientar a Adsorção em carvão activado para eliminação de contaminantes orgânicos [15-18] como inorgânicos [19-20].

Actualmente a adsorção com carvão activado foi reconhecida pela *U.S. Environmental Protection Agency* (EPA) com uma das melhores tecnologias disponíveis para a eliminação de compostos orgânicos e inorgânicos na água. No tratamento de água, o carvão activado actua como adsorvente e tem o papel de melhorar a cor, o sabor e o cheiro, eliminar contaminantes recalcitrantes como acido clofíbrico, e reduzir a matéria orgânica natural [21].

1.4 Ácido Clofíbrico

O ácido clofíbrico, $C_{10}H_{11}ClO_3$, cujo o nome químico é *ácido 2-(4- clorofenoxi)-2-metilpropanóico*, e cuja estrutura se apresenta na Figura 3, é a substância activa e metabolito dos reguladores lipídicos no sangue – clofibrato, etofibrato e etofilina, sendo também considerado um potencial desregulador endócrino, pelo facto de interferir na síntese de colesterol [22]. Estas substâncias, denominadas de antidislipidémicos, actuam de modo a reduzir a elevada quantidade de lípidos, reduzindo a fracção de lipoproteína, bastante rica em triglicéridos, contudo, o seu mecanismo de acção não está definitivamente estabelecido [23].

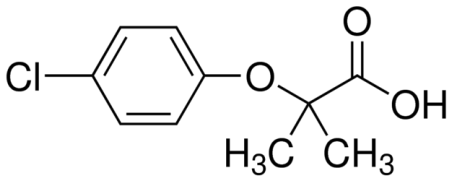


Figura 3 - Estrutura do Ácido Clofíbrico

Os reguladores lipídicos são administrados por via oral e têm uma absorção lenta no intestino, onde se ligam às proteínas. As doses terapêuticas dos reguladores lipídicos são relativamente altas, de 1-2 g/dia e são usados por pacientes por longos períodos de tempo. O ácido clofíbrico é excretado do organismo na forma de ácido clofíbrico inalterado (6%) e como conjugado glicuronídio (>90%) [24]. Além do alto consumo, o ácido clofíbrico é altamente resistente à degradação, tendo como consequência um aumento da concentração deste contaminante no meio ambiente e uma persistência estimada no ambiente de 21 anos [25].

Este metabolito tem sido detectado em efluentes de estações de tratamento de água residual a níveis bastantes elevados, apresentando taxas de remoção de apenas 50%, durante a passagem pelas ETAR [26]. Como consequência, é um dos contaminantes farmacêuticos mais detectados nos efluentes de ETARs, sendo detectado em águas superficiais e subterrâneas.

Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das detecções de ácido clofíbrico no meio ambiente efectuado por Schulman et al. de acordo com o tipo de água em que foi encontrado (efluentes urbanos, águas superficiais, águas subterrâneas e águas potáveis) [27]. As concentrações em negrito representam o nível máximo detectado em cada tipo de água.

Tabela 5 - Valores de concentração de ácido clofíbrico detectado em diversos estudos no meio ambiente, organizado por tipo de águas [27].

Meio	# de amostras	Concentração detectada (ng L^{-1})	LOD (ng L^{-1})	País	Ano
Efluentes urbano	7	2540-**9740**	140	EUA	1997
	NA	Acima de 4550	NA	Alemanha	1997
	NA	ND- 2050	250		1977
	NA	ND- 1030	NA		1977
	5	420	1		1977
	NA	450; 680	NA		1988
	49	360; 720; 1600*	50		1988
	37	270; 660;1560*	50		1996
	NA	102	50	Brasil	1999
	18	ND	NA	Canadá	2000
Água superficial	NA	18-222	1-10	Alemanha	1994
	NA	180	5		1996
	NA	ND-**1750**	1		1997
	NA	140-180	NA		1997
	NA	ND-300	1		1997
	10	ND	1		1997
	NA	30	NA	Itália	1997
	28	ND-875	NA	Alemanha	1998
	43	66; 210; 550*	10		1998
	NA	ND-9	NA	Suíça	1998
	NA	90	10	Brasil	1999
	NA	ND	1,5	Itália	2000
Água subterrânea	NA	300-1600	NA	EUA	1982
	NA	4000	NA	Alemanha	1997
	17	70-**7300**	NA		1997
	3	ND	0,5		1997
	18	~50-2900	NA		1997
Água potável	NA	+	NA	Reino Unido	1981
	NA	165	1-10	Alemanha	1994
	NA	**270**	1		1996
	25	1; 24; 70*	1		1996
	3	ND	0,5		1997
	NA	ND-170	NA		1997
	NA	ND-5,3	1,5	Itália	2000

* Media, Percentil de 90 no máximo
LOD- Limite de detecção
"+" Identificação positiva, mas concentração não quantificada
ND - Não detectado
NA - Não acessível

Analisando a tabela anterior, conclui-se, como seria de esperar, que o ácido clofíbrico é detectado em concentrações médias mais elevadas nos efluentes urbanos. Ao nível dos países é na Alemanha que geralmente se detectam os maiores valores de concentração do composto em quase todos os tipos de água, sendo que onde o valor máximo detectado em água potável

foi de 270 ng L^{-1} [28]. A maior contaminação das águas alemãs com ácido clofíbrico pode advir de um maior padrão de consumo dos reguladores lipídicos que lhe dão origem.

Toxicologia

Devido à sua cada vez maior detecção e frequência no ambiente, a comunidade científica tem-se mostrado cada vez mais interessada na avaliação da toxicidade do ácido clofíbrico. Actualmente existem diferentes testes ecotoxicológicos cujo intuito é analisar os efeitos de compostos biologicamente activos sobre determinados organismos no meio hídrico. O ácido clofíbrico foi sujeito a vários desses testes de ecotoxicidade e na Tabela 6 é apresentada uma compilação dos resultados mais importantes desses testes.

Tabela 6 - Resultados de estudos ecotoxicológico do ácido clofíbrico.

Taxon (Classificação científica)	Espécie	Parâmetro (Efeito)	Concentração	Referência
Algas	*D.Subspicatus*	EC_{50} (Inibição do crescimento)	115 mg L^{-1}	[29]
	P.Subcapitata	NOEC (96h) (Inibição do crescimento)	75 µg L^{-1}	[29]
		LOEC (96h) (Inibição do crescimento)	150 µg L^{-1}	[30]
		EC_{50} (96h) (Inibição do crescimento)	89000 µg L^{-1}	[31]
Crustáceos	*D.Magna*	EC_{50} (48h) (Imobilização)	72 mg L^{-1}	[29]
		EC_{50} (48h)	106 mg L^{-1}	[30]
	C.dúbia	EC_{50} (48h) (Imobilização)	2560 µg L^{-1}	[30]
		NOEC (7 duas) (reprodução)	640 µg L^{-1}	
		LOEC (96h) (reprodução)	70 µg L^{-1}	
Bactérias	*V.fischeri*	EC_{50} (30min)	10000 µg L^{-1}	[30]
	D.rerio	EC_{50} (48h)	86 mg L^{-1}	[31]
Peixes	*O.mykiss*	LOEC (21 dias) (citopatologia do fígado)	>100 µg L^{-1}	[32]
		LOEC (21 dias) (citopatologia do rim)	>100 µg L^{-1}	
		NOEC (21 dias) (citopatologia das guelras)	5 µg L^{-1}	
	Células de BF-2	EC_{50} (48h)	14000 µg L^{-1}	[31]

NOEC – no observed effect concentration (Concentração para a qual não se observaram efeitos)
LOEC – lowest observed effect concentration (Menor concentração para a qual se observaram efeitos)

O parâmetro EC_{50} é definido como a concentração de uma determinada substância tóxica que provoca uma resposta em 50% dos organismos presentes no ensaio. Desta forma, quanto menor for o seu valor, mais tóxica é a substância testada para aqueles organismos. Assim, por exemplo, no caso do teste de inibição de crescimento da *P.Subcapitata*, o valor de EC_{50} corresponde à concentração que inibe o crescimento de metade dos organismos presentes no ensaio.

Os resultados apresentados na tabela correspondem à realização de vários testes agudos em bactérias, algas e crustáceos, testes crónicos em algas, peixes e crustáceos, e um teste *in vitro* em células de peixe, demonstrando-se, por exemplo que a dose de ácido clofíbrico tóxica para metade das células de peixe é de 14 mg L^{-1} [31].

1.5 Dureza da água

A dureza da água é normalmente descrita como um aspecto qualitativo da mesma, sendo uma medida da quantidade de iões divalentes, como o cálcio, magnésio, ferro etc. Os iões cálcio e o magnésio são as fontes mais comuns da dureza da água.

Originalmente, a dureza da água era medida pela capacidade da água precipitar sabão. Um dos métodos mais antigos na identificação da dureza da água é o simples teste da espuma: se o sabão fizer muita espuma na água, a água é mole, mas se pelo contrário, produzir pouca espuma, a água é dura. De forma rigorosa a dureza da água é medida por titulação complexométrica [33].

A diferença entre dureza temporária ou transitória e dureza permanente ou persistente, é que a primeira deve-se ao conteúdo em hidrogenocarbonato de cálcio que, por ebulição, precipita sob a forma de carbonato de cálcio, enquanto a segunda deve-se ao conteúdo em sulfato de cálcio e sais de magnésio. A dureza temporária e a permanente originam a dureza total. A dureza da água é definida em miligramas por litro (ppm) de equivalentes carbonato de cálcio (mg L^{-1} $CaCO_3$). A dureza em equivalentes de carbonato de cálcio é um termo geral que indica a quantidade de iões divalentes presentes e não especifica se é cálcio, magnésio e/ou outro que causa a dureza [34].

A dureza pode resultar de uma mistura de sais divalentes e em teoria, é possível que a água que contém maior dureza não contenha cálcio. Um valor baixo de dureza é um indicador confiável de que a concentração de cálcio é baixa. Contudo, uma dureza elevada não reflecte necessariamente uma alta concentração de cálcio. A elevada dureza registada pode resultar de uma alta concentração de magnésio com uma pequena, ou nenhuma, quantidade de cálcio presente. Mas, tendo em conta que o calcário surge normalmente no solo e nos leitos das rochas, é razoavelmente seguro dizer que uma elevada dureza corresponde a um alto valor de

cálcio. Nos casos em que a dureza é causada pelo calcário, normalmente reflecte uma mistura de cálcio e magnésio, sendo o cálcio, o ião divalente predominante. [33]

Uma das principais vantagens em controlar a dureza da água é económica, dado que é necessário menos sabão nas limpezas domésticas e industriais e reduz-se a formação de incrustações nas tubagens e caldeiras, uma vez que os sais de cálcio e magnésio presentes numa água mais dura são propícios à formação de incrustações. Por outro lado, uma grande desvantagem da água mole, é que se torna mais corrosiva e agressiva, do que a água dura, isto é, a água mole dissolve mais facilmente iões metálicos nas canalizações.

O objectivo nas estações de tratamento de água é obter uma água com dureza total de cerca de 70-90 mg L^{-1}, a fim de reduzir os custos com compostos químicos e a produção de lamas da precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+}. As águas podem ser classificadas de acordo com o seu grau de dureza tal como é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Graus de dureza da água [35].

Grau de dureza	mg L^{-1} $CaCO_3$
Mole	<75
Moderadamente dura	75-120
Dura	120-200
Muito dura	>200

Pela análise de trabalhos anteriormente realizados, sabe-se que a dureza da água pode afectar a adsorção de contaminantes orgânicos pelo carvão activado [36]. Este facto deve-se a que a solubilidade do contaminante orgânico depende da concentração de sais presentes no meio [37], uma vez que, quando se dá o aumento da concentração dos sais, pode haver uma diminuição (fenómeno *salting-out*), ou um aumento (fenómeno *salting-in*) na solubilidade do contaminante orgânico. Outro factor, que também é afectado pela adição de sais, é a força iónica do solvente, a qual controla as interacções electrostáticas atractivas ou repulsivas entre o adsorvente e adsorvato, podendo ser reduzida ou aumentada quando se altera a dureza da água, produzindo assim um efeito de blindagem da carga superficial.

1.6 Carvão Activado

O carvão activado é um material de carbono, sólido, amorfo, com uma porosidade bastante desenvolvida, ou seja com um elevado volume de poros. Os carvões activados têm notáveis propriedades atribuídas à sua enorme área superficial interna (desenvolvida durante o processo de produção, e que pode atingir vulgarmente valores superiores a 1000 m^2g^{-1}), entre elas a remoção de impurezas dissolvidas em solução e a capacidade de armazenar

selectivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando portanto um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases. [38] Estes sólidos são essencialmente constituídos por carbono, mas, em muitos casos, existem átomos ligados à superficie do carvão na forma de grupos funcionais. Estes atómos são designados por heteroátomos e são usualmente hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre, podendo estar presentes na matéria prima ou ser adicionados durante a produção do carvão, influenciando as propriedades do carvão [39].

Os carvões activados apresentam uma forma microcristalina, não grafítica. Esta propriedade do carvão activado contribui para a sua principal característica, nomeadamente a sua estrutura interna de poros acessível e altamente desenvolvida. A área superficial, as dimensões e distribuição de poros depende da matéria-prima e das condições de carbonização e activação [39].

A estrutura porosa dos carvões activados apresenta poros interligados com aberturas de diferentes dimensões que, segundo a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do acrónimo inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), são classificados em três grandes grupos (esquematizados na Figura 4):

- Microporos (dimensões inferiores a 2 nm)
- Mesoporos (dimensões entre os 2 e os 50 nm)
- Macroporos (dimensões superiores a 50 nm)

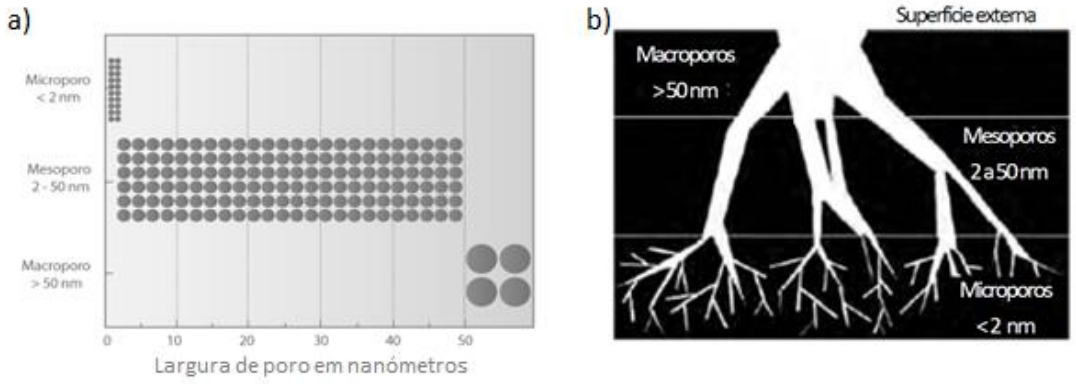


Figura 4 – a) Classificação do tamanho do poro segundo a IUPAC, 1982. **b)** Representação esquemática da estrutura porosa de um carvão activado [38].

Os microporos constituem a parte principal da área interna dos carvões activados. São os poros que contribuem em maior escala para a elevada capacidade de adsorção. Este tipo de poro pode ser dividido em dois subgrupos, os ultramicroporos (poros com dimensões inferiores a 0.7nm) e os supermicroporos (poros com dimensões compreendidas entre 0.7 e 2nm) [38].

Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente directamente proporcional ao volume de microporos mais largos [16-18].

Os mesoporos são conhecidos como os poros de transição, uma vez que permitem que o adsorvato atinja os microporos. Na adsorção gás-sólido o mecanismo de adsorção observado nos mesoporos é diferente dos microporos, neste caso o adsorvato condensa por capilaridade. Normalmente carvões com maiores volumes de mesoporos apresentam maiores velocidades iniciais de adsorção, uma vez que a rede mesoporos funciona como poros de transporte até aos centros activos onde ocorre a adsorção [38].

Os macroporos actuam apenas como poros transportadores, uma vez que apresentam uma baixa área superficial, e o fenómeno de adsorção por condensação capilar observado nos mesoporos já não é possível, sendo assim responsáveis pela velocidade de difusão das moléculas para os meso e microporos.

O carvão activado foi um dos primeiros adsorventes conhecidos (zeólitos e argilas são outros exemplos de adsorventes) e é um dos mais utilizados actualmente. É um produto de relativamente baixo custo, para o qual contribui o uso de desperdícios da agricultura ou indústria como matéria-prima (cortiça, madeira, casca de coco, etc) [40].

Existem dois modos de preparação do carvão activado: activação física ou química. A activação física inclui o uso de gases no processo de duas etapas a altas temperaturas (800 ˚C – 1000 ˚C): carbonização da matéria-prima sob uma atmosfera inerte (azoto) – remoção de heteroátomos tais como o oxigénio e o hidrogénio – sendo que este processo serve essencialmente para enriquecer o material em carbono criando uma estrutura porosa pouco desenvolvida e activação sob gases oxidantes (usualmente dióxido de carbono ou vapor de água) [41]. Uma gaseificação adicional com dióxido de carbono resulta na diminuição do volume microporoso o que indica um alargamento dos microporos para dar origem a mesoporos [42]. Em relação à activação química, o material é impregnado com agentes desidratantes (ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, entre outros) a temperaturas que variam entre os 400 e os 1000˚C, seguindo-se uma lavagem exaustiva para retirar o agente activante ou produtos da reacção [41,43].

As principais diferenças entre os dois tipos de activação são a temperatura a que estas se realizam, o facto de na activação química a carbonização e a activação ocorrem na mesma etapa. Em termos texturais a activação química é mais adequada para se obter um carvão activado na forma de pó (PAC) e a física carvão granular (GAC) [44].

Aplicações de carvão activado

O carvão activado é usado em processos em que se deseja remover determinadas substâncias de um fluido, através do fenómeno da adsorção, ou seja, as partículas permanecem ligadas ao carvão activado por forças dispersivas e/ou ligações químicas. Os carvões activados são normalmente usados como adsorventes em filtros para adsorção de gases e no tratamento de águas, que é uma das maiores e mais importantes aplicações do carvão activado, onde este se destaca por reter nos seus poros impurezas.

O carvão utilizado no tratamento de águas contaminadas pode ser em pó ou na forma granular. O carvão pulverizado, devido à sua versatilidade, é normalmente usado na maioria das aplicações em fase líquida. É o mais indicado para casos em que é necessário usar dosagens variadas, em que há variações no processo ou a regeneração não é aconselhável. Após a adsorção, o pó é separado do líquido por centrifugação, filtração, decantação, ou por combinação destes métodos [45].

As condições de utilização para um determinado processo, são determinadas através de testes práticos. Nestes testes são obtidos parâmetros importantes como dosagem do carvão activado, tempo de contacto necessário e temperatura adequada. Para se obter um melhor aproveitamento do carvão activado, deve-se evitar a presença de substâncias coloidais, pois podem obstruir os poros ou os canais de passagem, reduzindo a eficiência de adsorção.

Existe um número considerável de estudos que utilizam o carvão activado no tratamento de efluentes, sobretudo na adsorção de metais [46], corantes [47], compostos fenólicos [48] e desreguladores endócrinos [49]. No que diz respeito à remoção de PPCPs por carvões activados, existem ainda relativamente poucos estudos, sendo, portanto, um tema de investigação bastante actual e pertinente. Alguns dos estudos publicados foram desenvolvidos pelo Grupo de adsorção e materiais adsorventes do Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa [16-18, 36, 50-52].

Neste estudo, foram utilizados carvões comerciais utilizados para o tratamento de águas, preparados a partir de madeira e de casca de coco. Os carvões activados, preparados a partir de casca de coco e madeira, haviam sido previamente utilizados como adsorventes em fase líquida para, por exemplo, remoção do ácido clofíbrico [17].

2. Estudo da adsorção de ácido clofíbrico em carvões activados

2.1 Adsorção

A adsorção é um fenómeno físico-químico onde o componente, em fase gasosa ou líquida, é transferido para uma superfície, ou seja, existe a acumulação de uma substância numa interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α -solução β [53].

Os componentes que se adsorvem na superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase que retém o adsorvato é denominada adsorvente. Por seu lado, a remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato se concentra na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos [53].

As ligações existentes entre o sólido e as moléculas de líquido adsorvido, são forças de van der Waals, pontes de hidrogénio ou mesmo interacções covalentes permitindo ligação química. A adsorção será mais ou menos energética conforme as forças predominantes, podendo ser classificada em adsorção física ou adsorção química [54].

A adsorção física é não-específica, rápida e reversível. É um fenómeno superficial, em que as moléculas de adsorvato são retidas na superfície de um adsorvente por forças relativamente fracas, de van der Waals. Por seu lado a adsorção química é específica e envolve forças de ligação muito mais fortes (ligações químicas), ocorrendo a formação de um composto bidimensional. O adsorvato e o adsorvente partilham ou trocam electrões [54].

A diferença entre os dois tipos de adsorção, é que a adsorção física não é um processo activado, sendo por isso um processo espontâneo e rápido, ao contrário do que acontece com a adsorção química. A adsorção química, ao contrário da adsorção física, está limitada a uma monocamada [54].

A adsorção em carvão activado é quase sempre física. Quando o carvão é colocado em contacto com o soluto, há um decréscimo da concentração do soluto na fase líquida como consequência do aumento da sua concentração sobre a superfície do carvão activado, até se atingir o equilíbrio. Apesar da superfície disponível e o processo adsorção estarem intimamente interligados, a superfície não é o único factor que contribui para a capacidade adsorvente, uma vez que para cada adsorção específica, o tipo, a distribuição e volume de poros são também muito importantes para controlar o acesso das moléculas de adsorvato à superfície interna do carvão activado. Além das características do adsorvente e adsorvato, a natureza da fase

líquida, o pH, a viscosidade, a temperatura e o tempo de contacto podem afectar a adsorção de modo significativo [55].

2.2 Cinéticas de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é importante, uma vez que fornece informações sobre o mecanismo de adsorção, permitindo avaliar a eficácia do procedimento.

Neste estudo foram utilizados adsorventes sólidos com uma elevada área superficial, o que implica que o processo global de adsorção seja mais complexo e envolva várias etapas, sendo que o mecanismo de adsorção pode ser divido em três etapas:

- Transferência de massa - Transferência do soluto presente na solução até ao filme na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente;
- A difusão do soluto pelos poros do adsorvente (difusão intrapartícula);
- A ligação do soluto aos sítios activos do adsorvente, onde as moléculas são finalmente adsorvidas pela superfície de poros do adsorvente (adsorção) [56].

De todas as etapas acima referidas, a de adsorção é a mais rápida de todo o processo, assumindo-se que o equilíbrio é atingido instantaneamente, de modo que se considera que a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do poro está em equilíbrio com a concentração de soluto em solução, sendo o transporte externo e/ou a difusão intrapartícula, os factores limitantes e, consequentemente, os maiores responsáveis pela velocidade global do processo de adsorção [56].

A velocidade de adsorção do soluto no adsorvente é descrita pela cinética de adsorção, cujo tipo permite prever a velocidade a que cada poluente é removido da solução. O conhecimento da velocidade do processo de adsorção é fundamental para planificar os tratamentos por adsorção.

Para ajustar qualquer um dos modelos cinéticos a seguir descritos e utilizados neste trabalho, foi primeiramente calculada a quantidade de ácido clofíbrico adsorvido no tempo *t*, através da Equação 1.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{W} . V$$

Equação 1

q_t - quantidade de ácido clofíbrico adsorvido no tempo t (mg g^{-1});

C_0 – Concentração inicial de ácido clofíbrico (mg L^{-1});

C_t – Concentração de ácido clofíbrico no tempo t (mg L^{-1});

V – Volume de solução de adsorvato (L);

W – Peso de carvão seco (g).

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem [57], de pseudo segunda-ordem [58] e de difusão intrapartícula [18] para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato. Neste trabalho, realizou-se ainda o ajuste ao modelo de difusão externa.

2.2.1 Modelo pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a análise da adsorção é dado pela Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 . (q_e - q_t)$$

Equação 2

k_1 – Constante de pseudo primeira ordem (h^{-1})

q_e – Quantidade de ácido clofíbrico adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t – Quantidade de ácido clofíbrico adsorvido no tempo *t* (mg g^{-1})

Integrando a Equação 2 para as condições fronteira t = 0 a t = t e q_t = 0 a q_t =q_t, pode ser rearranjada para a linearização de dados, como se pode ver na Equação 3.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2{,}303}\right).t$$

Equação 3

onde q_e e q_t são as quantidades de contaminante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t, respectivamente;k_1 é a constante de pseudo primeira ordem (h^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir do declive da recta do gráfico log (q_e-q_t) versus t [16].

2.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

A equação do ajuste de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 4.

$$\frac{d_{qt}}{dt} = k_2.(q_e - q_t)^2$$

Equação 4

k_2 – Constante de pseudo-segunda ordem (g m^{-1} h^{-1})

Linearizando obtemos a Equação 5

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right).t$$

Equação 5

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (g mg^{-1} min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades de contaminante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t. A partir da recta do gráfico de t/q_t versus t, os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados, recorrendo aos valores do declive e da ordenada na origem [16].

A constante k_2 e o valor de q_e são usados para calcular a velocidade de adsorção inicial h (mg $g^{-1}min^{-1}$), utilizando a Equação 6, e o tempo de meia vida através da Equação 7 [16]:

$$h = k_2.q_e^2$$

Equação 6

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 . q_e}$$

Equação 7

2.2.3 Modelo difusão externa

Quando a resistência à transferência de massa está confinada num filme em redor das partículas, de espessura suficientemente pequena para admitir o perfil linear, então, o transporte do soluto através do adsorvente vem descrito pela Equação 8.

$$-\frac{dC}{dt} = k_s . S\ (C_t - C_e)$$

Equação 8

Onde

S – Área interfacial especifica, m^2;

C_t – Concentração de ácido clofíbrico adsorvido no tempo t, g L^{-1};

C_e - Concentração de ácido clofíbrico adsorvido no equilíbrio, g L^{-1};

k_s – Coeficiente de transferência de massa (min^{-1});

Linearizando temos a Equação 9

$$\left[\frac{d(^{C_t}/_{C_0})}{dt}\right]_{t=0} = -k_s . S$$

Equação 9

O passo de transferência de massa externa ocorre a baixos tempos de contacto durante a retenção do contaminante e é analisado pela determinação da constante de transferência de

massa externa (k_s), constante esta que é obtida a partir do período inicial de adsorção. O valor é calculado a partir do declive da linearização da região inicial a tempos baixos do gráfico de C/C_0 vs t. Esta simples aproximação providencia uma aproximação precisa da constante de transferência baseada num modelo de resistência simples [18].

2.2.4 Modelo intrapartícula

O modelo intrapartícula também é usado como primeira aproximação para identificar o passo limitante da adsorção e os mecanismos de transporte e difusão durante um processo de adsorção.

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o factor determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo [59]. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_p) pode ser definido pela Equação 10:

$$q_t = k_p t^{0,5} + A$$

Equação 10

Onde q_t é a quantidade de contaminante adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e A (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão, que transmite uma ideia da espessura da *boundary layer*. O valor de k_p (mg g^{-1} $min^{-0,5}$) pode ser obtido pela inclinação e o valor de A através intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

A natureza multi-linear das representações do modelo intrapartícula, como se pode ver na Figura 5, indica a ocorrência de várias etapas da adsorção. O primeiro passo linear representa a difusão do adsorvato na *boundary layer* (também denominada transferência de massa externa); o segundo tem em conta a etapa de adsorção gradual onde as moléculas de adsorvato se difundem através dos poros do carvão (difusão intrapartícula) até se atingir o patamar de equilíbrio (linha paralela a tempos mais longos).

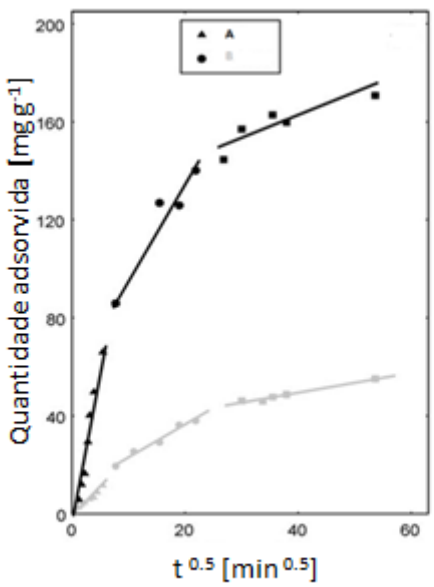


Figura 5 - Gráfico exemplificativo da multi-linearidade no modelo intrapartícula (adaptada de [18]).

Como se acabou de referir a segunda região linear marca a etapa onde a difusão intrapartícula começa a controlar a taxa de adsorção. Quanto menor for o tempo decorrido até se dar o inicio desta etapa, mais rápida é a difusão das moléculas de contaminante através da *boundary layer* na direcção da superfície do carvão activado [18].

Nestes gráficos a intercepção da curva do gráfico, segundo região linear, está associada à espessura da *boundary layer* (*A*). Se o resultado é uma linha recta que passa através da origem (*A*=0) indica que a difusão intrapartícula é o único passo limitante. Contudo, se o gráfico é linear mas não passa através da origem, a transferência de massa externa não pode ser negligenciada e quanto maior for o valor de *A* maior é o efeito da *boundary layer*. Por outras palavras, um valor baixo de espessura indica uma baixa resistência do filme à transferência de massa à volta da partícula adsorvente [18].

2.3 Isotérmicas

No desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorvato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotérmicas de adsorção. A forma das isotérmicas é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interacção entre o adsorvato e o adsorvente.

No caso da interface solução-sólido, o processo de adsorção é mais complicado que a adsorção gás-sólido, este processo ocorre através do enriquecimento de soluto na superfície do sólido, com consequente diminuição da sua concentração em solução. Á medida que o soluto é adsorvido pelo sólido, a velocidade de adsorção diminui, até ser atingido um equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e é característico de cada sistema adsorvente/solução, sendo o mesmo afectado por diversos factores, como a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a força iónica, e o tempo de contacto e a temperatura à qual ocorre adsorção. No que respeita á fase líquida, a isotérmica de adsorção representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) em função da concentração de soluto em equilíbrio (C_e), quando realizado a temperatura constante.

As principais diferenças entre adsorção gás-sólido e líquido-sólido são abordadas de seguida:

I. A solução é por definição um sistema de mais de um componente, ou seja, existem pelo menos duas substâncias passiveis de ser adsorvidas. Para uma solução diluída, a adsorção de um tipo de molécula envolve a substituição de outra. Como tal, a adsorção a partir de uma solução é essencialmente uma processo de troca, e por isso as moléculas são adsorvidas porque são atraídas pelos sólidos e também porque a solução pode rejeitá-las. Uma situação que exemplifica de forma perfeita este tipo de adsorção, é a ligação de moléculas com pouco carácter polar em adsorventes hidrofóbicos em soluções aquosas, que é uma ligação favorecida principalmente pela devido à repulsão da água.

II. As isotérmicas correspondentes a um sistema líquido-sólido podem apresentar não idealidade, ou seja podem exibir diferentes mecanismos de adsorção, quando comparadas com um sistema gás-sólido. Uma vez que nos sistemas líquido-sólido tem que se ter em conta as interacções laterais solvente-soluto, solvente-solvente e soluto-soluto.

III. Devido às maiores interacções das forças de blindagem na fase líquida, a adsorção em multicamada a partir de soluções é menos comum do que quando se trata de adsorção de gases [60].

As isotérmicas de adsorção em fase líquida são normalmente realizadas para determinar a capacidade dos carvões activados para adsorver uma molécula em particular. Estas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada como uma janela para discriminar entre diferentes carvões activados e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação.

Existem diversos tipos de isotérmicas de adsorção em fase líquida, mas os que usualmente são encontrados em processos de adsorção em carvões activados são os cinco tipos apresentados na Figura 6.

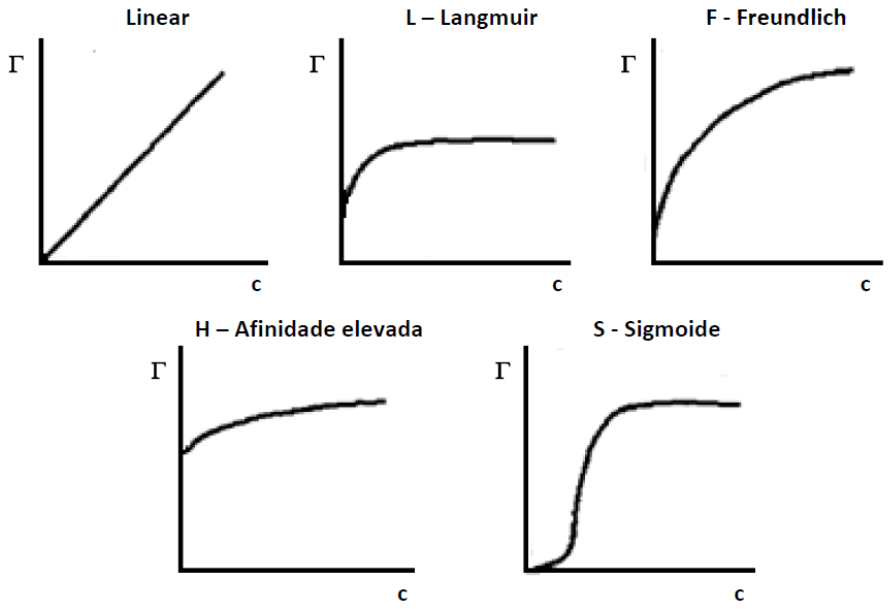


Figura 6 - Os tipos mais comuns de isotérmicas de adsorção encontrados no sistema solução aquosa-carvão activado - adaptado de [60].

As isotérmicas do tipo linear apesar de não serem comuns na adsorção de carvões são encontradas na parte inicial de todas as isotérmicas em superfícies homogéneas. A isotérmica de Langmuir, tipo L, não sendo a mais comum, acontece frequentemente, mesmo quando as premissas da teoria de Langmuir não são completamente satisfeitas. O tipo F, é característico de superfícies heterogéneas, e é provavelmente o caso mais comum. As isotérmicas do tipo H são caracterizadas por uma inclinação inicial muito acentuada, seguida por um pseudo patamar. A isotérmica do tipo sigmoidal é obtida quando existe uma atracção moderada entre o adsorvato e o adsorvente, e ocorre uma forte competição das moléculas de solvente ou de outros adsorvatos pelos centros de adsorção.

Para o estudo das isotérmicas de adsorção obtidas neste trabalho, aplicaram-se dois dos modelos mais utilizados nos sistemas sólido-líquido, o modelo de Langmuir (1918) e o modelo de Freundlich (1926).

2.3.1 Isotérmica de Langmuir

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir pode estimar-se a capacidade de adsorção em carvões e o tipo de interacções adsorvato-adsorvente. Neste modelo, a atracção entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em forças electrostáticas ou de van der Waals [61]. O modelo tem como base as seguintes premissas:

i. A adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente.
ii. Cada molécula ocupa um centro activo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro, e sem que existam interacções entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes.
iii. A energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção.

A expressão matemática que representa o modelo de Langmuir é a descrita pela Equação 11:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 11

onde K_L e q_m são respectivamente a constante de Langmuir (L mg^{-1}) e a capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente, C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}) e q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente. A constante de Langmuir K_L está relacionada com a variação da energia livre do processo de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente [19].

As constantes K_L e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da expressão matemática da equação de Langmuir (Equação 12):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Equação 12

Assim, representando $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e, obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_L e q_m.

Esta linearização da equação de Langmuir, apresenta bons ajustes aos dados experimentais correspondentes a concentrações relativamente altas [62].

2.3.2 Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich é empírico e foi proposto para superfícies heterogéneas [63]. A expressão de Freundlich (Equação 13) é uma equação exponencial que assume que com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente.

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n_F}}$$

Equação 13

onde K_F é o coeficiente de adsorção, relacionado com a capacidade do adsorvente, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução e n_F é a constante do equilíbrio de adsorção. Linearizando a expressão de Freundlich tem-se a Equação 14:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e)$$

Equação 14

Assim, a representação de $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ traduz-se numa linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_F e n_F.

3. Objectivos

O objectivo global desta tese consistiu em testar a eficiência de dois carvões activados comerciais, para a remoção de um contaminante emergente, o ácido clofíbrico. Os adsorventes seleccionados apresentam texturas distintas a fim de se poder avaliar a influência da estrutura porosa no processo de adsorção do ácido clofíbrico. Mais especificamente teve-se como objectivo avaliar a influência do pH do meio e da dureza da água no processo de adsorção do ácido clofíbrico nos carvões activados, a fim de nos aproximarmos das condições reais em que este tipo de materiais são utilizados para descontaminação de efluentes.

Numa primeira fase estudou-se a cinética de adsorção do ácido clofíbrico nos carvões activados, utilizando soluções com pH 3 e 8 em águas com durezas distintas. Para tal realizaram-se experiências com diversos sistemas, variando a dureza da água: água mili-Q, água moderadamente dura (80 mg L^{-1} de equivalentes de $CaCO_3$) e água dura (200 mg L^{-1} de equivalentes de $CaCO_3$), e o pH da solução: pH 3 (pH de dissolução do ácido clofíbrico) e pH 8 (de um efluente após tratamento biológico numa estação de tratamentos de águas). Os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos cinéticos, nomeadamente, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como os modelos de difusão externa e intrapartícula, permitindo assim aprofundar o conhecimento sobre o processo cinético de adsorção nas condições experimentais ensaiadas.

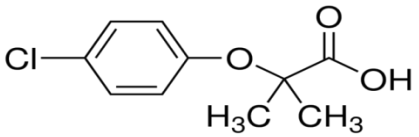
Posteriormente procedeu-se ao estudo das isotérmicas de adsorção para os sistemas utilizando água mili-Q e água dura. As isotérmicas de adsorção descrevem a interacção dos contaminantes com o material adsorvente, desde modo era essencial determinar a equação que melhor se ajustava aos resultados experimentais, de modo a existir uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção assim como para a obtenção dos parâmetros de adsorção. Para o estudo das isotérmicas de adsorção obtidas neste trabalho, aplicaram-se dois dos modelos mais utilizados nos sistemas sólido-líquido, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

4. Parte Experimental

4.1 Ácido Clofíbrico

Neste estudo como composto alvo utilizou-se o ácido clofíbrico, um contaminante que pertencente à classe dos PPCPs. Algumas das propriedades deste composto são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do ácido clofíbrico.

	Ácido Clofíbrico
Estrutura	
Nome IUPAC	ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropiónico
Fórmula molecular	$C_{10}H_{11}ClO_3$
Número CAS	882-09-7
Peso molecular (g mol^{-1})	214,645
Dimensões (nm)	0,43 (espessura) x 0,52 (profundidade) x 1,19 (comprimento)

O ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropiónico, mais usualmente conhecido como ácido clofíbrico, utilizado neste trabalho foi sintetizado pela Alfa Aesar apresentado uma pureza de 98%. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água mili-Q tendo-se, inicialmente, trabalhado no pH de dissolução (pH≈3), contudo, devido à lenta cinética de dissolução deste composto em água, todas as soluções preparadas foram aquecidas num banho a 30˚C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L) durante uma noite para assegurar a total solubilização do ácido clofíbrico.

4.2 pH da solução

De forma a testar a influência do pH na adsorção do ácido clofíbrico nos diferentes carvões, foram preparadas também soluções a pH 8. Para obter as soluções com pH 8 adicionaram-se algumas gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 2,5M) diluída. Na Figura 7 apresenta-se o medidor de pH utilizado (VWR – Symphony SP70P).

Figura 7 – Medidor de pH usado no ajuste do pH da solução.

Na Figura 8 apresenta-se o diagrama de especiação do ácido clofíbrico.

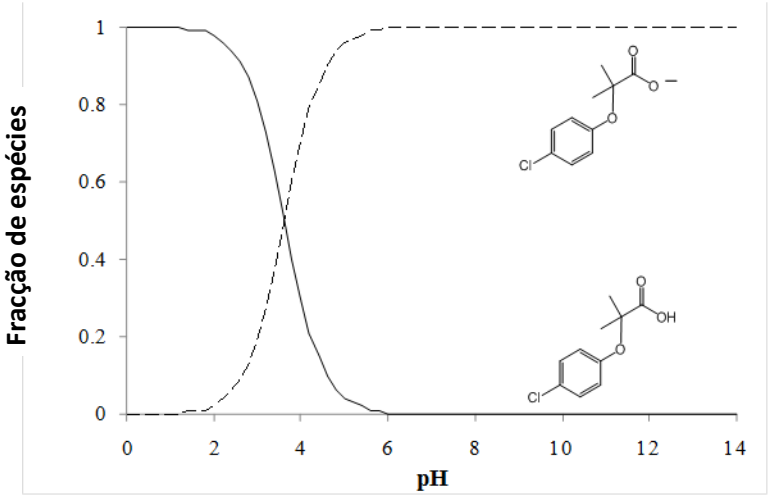


Figura 8 - Diagrama de especiação do ácido clofíbrico [17].

De acordo com o diagrama de especiação do ácido clofíbrico apresentado na Figura 8 é possível verificar que no pH de dissolução (≈3) há predominância da forma não dissociada do ácido clofíbrico enquanto a pH 8 se tem exclusivamente a forma dissociada.

4.3 Dureza da água

De modo a testar a influência da dureza da água no processo de adsorção, foram realizadas experiencias com soluções sintéticas com graus de dureza distintos. Trabalhou-se com água pura mili-Q, uma água moderadamente dura com 80 mg L^{-1} de equivalentes de $CaCO_3$ e a água dura, 200 mg L^{-1} de equivalentes de $CaCO_3$

A preparação das águas sintéticas foi feita com a adição de dois compostos, cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2.H_2O$, Riedel-de Haën, 99%) e cloreto de magnésio anidro ($MgCl_2$, Sigma-Aldrich, 98%), em água mili-Q. Na preparação das águas sintéticas houve o cuidado de manter sempre as relações molares de 1,5 para $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$, os cálculos para a preparação destas águas são apresentados no Anexo A.1. Na Tabela 9 são apresentadas as massas de $CaCl_2.H_2O$ e $MgCl_2$ necessárias para preparar as águas sintéticas em função da sua dureza. Na Tabela 10 apresenta-se a designação das diferentes águas utilizadas.

Tabela 9 – Massas necessárias para a preparação das águas sintéticas utilizadas.

Equivalentes de $CaCO_3$	*m*($CaCl_2.H_2O$) (mg)	*m*($MgCl_2$) (mg)
80 mg L^{-1}	70,97	30,47
200 mg L^{-1}	176,42	76,17

Tabela 10 - Tipos de água usadas como solvente e siglas de como serão referidas ao longo do presente trabalho.

Tipo de água	Equivalentes de $CaCO_3$ (mg L^{-1})	Designação
mili-Q	0	W
Moderadamente dura	80	W80
Dura	200	W200

As concentrações dos iões foram determinadas por ICP-MS (do acrónimo inglês para *Inductively Coupled Plasma*), tendo esta análise sido realizada no laboratório de análises da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Os resultados revelaram que não ocorre adsorção dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no carvão CP nem na presença nem na ausência do ácido clofíbrico a pH 3 e que a pH 8 não ocorre precipitação dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+}. Os resultados das análises ICP são apresentados no anexo A.2.

4.4 Solubilidade do ácido clofíbrico

No sentido de compreender os parâmetros que podiam justificar os resultados obtidos, procedeu-se à determinação da solubilidade do ácido clofíbrico em soluções com diferentes pH

e graus de dureza. Os valores de solubilidade do ácido clofíbrico a pH 3 foram obtidos num trabalho anterior a este [36].

De modo a calcular a solubilidade a pH 8 prepararam-se quatro soluções de ácido clofíbrico com água mili-Q (W) e água dura (W200), partindo-se de concentrações correspondentes aos valores obtidos para a solubilidade a pH. As soluções foram agitadas a uma velocidade de 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30 ˚C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L) durante a noite. Ajustando-se de seguida o pH para pH 8, através da adição de algumas gotas de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 2,5M) diluída, colocaram-se de novo as soluções no banho durante a noite. Ao verificar-se a solubilidade total do composto adicionou-se mais quantidade de ácido clofíbrico, deixando-se em agitação durante a noite e ajustando o pH para 8 no dia seguinte. Repetiu-se este procedimento até se obter uma solução de ácido clofíbrico a pH 8 onde se observou ocorrência de precipitado. A solubilidade da solução saturada foi determinada por diluição, de modo a que a concentração da solução diluída pudesse ser determinada pelas rectas de calibração apresentadas no anexo A.3.

4.5 Quantificação do ácido clofíbrico

A determinação da concentração das diferentes soluções foi realizada por espectrometria UV-vis. Os valores de absorvância utilizados para o cálculo das concentrações correspondem à medida efectuada no comprimento de onda de absorvância máxima (228nm). De modo a calcular correctamente a concentração de ácido clofíbrico procedeu-se à determinação das rectas de calibração para os vários sistemas estudados neste trabalho, ou seja, para a pH, 3 e 8, e para os três tipos de águas. As rectas de calibração utilizadas são apresentadas no anexo A.3. Na Figura 9 apresenta-se o espectrofotómetro (Thermo Scientific – Genesys 10S UV-VIS) utilizado neste trabalho.

Figura 9 - Espectrofotómetro utilizado neste trabalho.

4.6 Carvões activados

Neste estudo foram utilizados dois carvões activados, ambos comerciais, CP e VP. A caracterização dos mesmos não fez parte do domínio deste trabalho. No entanto, com o intuito de relacionar as características dos carvões com os resultados obtidos, as propriedades texturais e a química superficial dos carvões serão apresentadas e discutidas mais à frente no decurso da presente tese.

Os carvões foram gentilmente cedidos pela empresa Quimitejo, e de acordo com as fichas técnicas, o carvão CP foi preparado a partir de casca de coco e o VP a partir de madeira. Estes carvões foram preparados por activação física.

Previamente à utilização dos carvões nos estudos cinéticos e de equilíbrio, as amostras foram secas durante a noite numa estufa ventilada com temperaturas entre 60 e 100ºC e posteriormente colocadas num exsicador.

4.7 Estudos Cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados com 6 mg de carvão activado em 9 mL de solução de 120 mg L^{-1} de ácido clofíbrico. As suspensões foram agitadas a uma velocidade de 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30 ˚C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L) (representado na Figura 10). Recolheram-se várias amostras a tempos que variaram entre 1 minuto e 24 horas, sendo as soluções aquosas separadas da suspensão com carvão usando um filtro de nylon (VWR, 0,45 μm). A quantidade de contaminante adsorvido foi calculada através da Equação 1 (tópico 2.2). Os pontos experimentais foram realizados em triplicado.

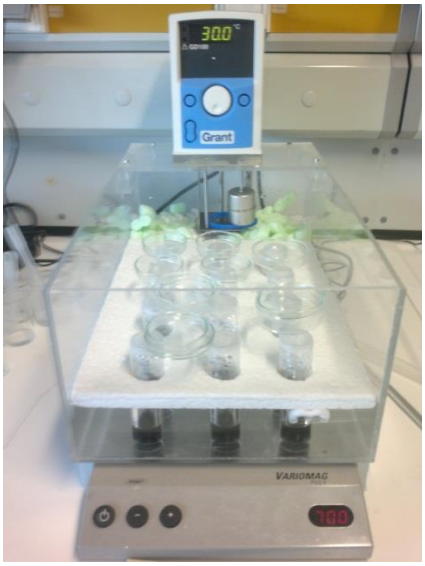


Figura 10 - Equipamento utilizado nos ensaios experimentais em adsorção em fase líquida.

Para todos os sistemas foram realizados ensaios em branco, verificando-se para todos eles que não ocorrem perdas por volatilização ou adsorção nas paredes dos frascos e/ou na barra magnética e/ou nos filtros.

4.8 Isotérmicas de adsorção

Os ensaios correspondentes às isotérmicas foram realizados com 6 mg de carvão activado, variando-se a concentração das soluções entre 20 e 180 mg L^{-1} em volumes de solução que variaram de 9 a 30 mL de ácido clofíbrico. As suspensões foram agitadas a uma velocidade de 700 rpm (placa de agitação Variomag Multipoint) num banho a 30 ˚C (controlado com um aparelho Eurotherm 2216L). Os ensaios cinéticos mostram que para todos os sistemas estudados se atinge o equilíbrio em cerca de 1 hora. Assim para a determinação das isotérmicas de adsorção seleccionou-se como tempo de equilíbrio 4 horas. As soluções aquosas foram separadas da suspensão com carvão usando um filtro de nylon (VWR, 0,45 μm). A quantidade de contaminante adsorvido foi calculada através da Equação 1 (tópico 2.2). Os pontos experimentais foram realizados em triplicado.

5. Resultados e discussão

5.1 Características dos carvões

Como mencionado anteriormente, a caracterização das amostras de carvão activado não faz parte dos objectivos desta tese. Contudo, para interpretação dos resultados obtidos na aplicação destes materiais na remoção de ácido clofíbrico em fase líquida, são aqui apresentados e discutidos brevemente os resultados da caracterização textural e os valores de pH no ponto de carga zero dos carvões activados usados. As isotérmicas de adsorção de azoto dos carvões comerciais (CP e VP) são apresentadas na Figura 11.

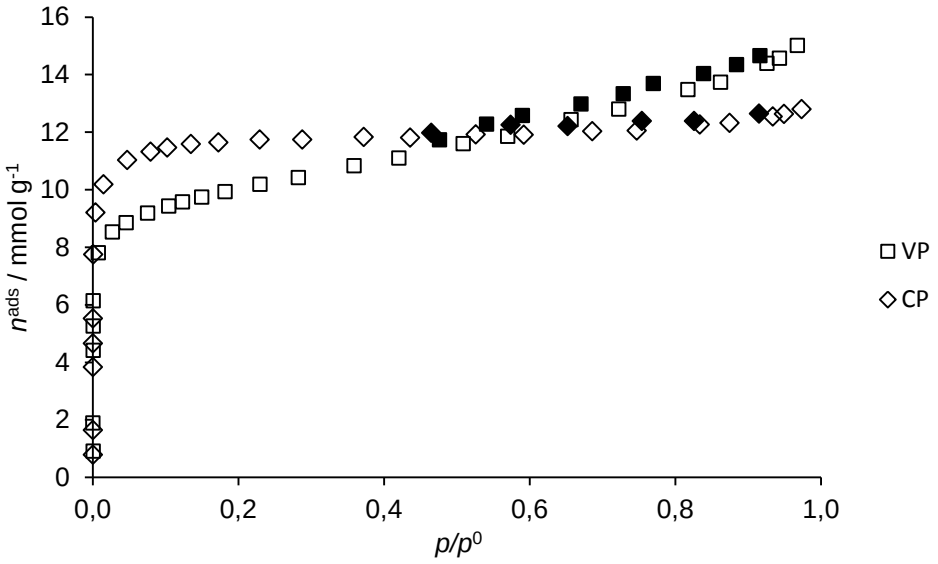


Figura 11 - Isotérmicas de adsorção de N_2 a -196 °C nos carvões activados. Os símbolos vazios e cheios representam, respectivamente, os pontos de adsorção e desadsorção [64].

As duas amostras apresentam isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação IUPAC, características de sólidos microporosos. Contudo o carvão VP apresenta também um desenvolvimento importante de mesoporosidade, uma vez que tem uma isotérmica do tipo I combinada com o tipo IV. Nenhuma das amostras apresenta ciclo de histerese significativo.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 destas amostras.

Tabela 11 - Propriedades texturais dos carvões activados estudados e valores de pH no ponto de carga zero [17].

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3\ g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3\ g^{-1}$)	Método α_s			Equação DR		pH_{PZC}
				$V_{\alpha\ total}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{\alpha\ ultra}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$V_{\alpha\ super}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$W_{0\ N2}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	$W_{0\ CO2}$ ($cm^3\ g^{-1}$)	
CP	907	0,43	0,03	0,40	0,16	0,24	0,40	0,26	10,3
VP	758	0,43	0,13	0,30	0,15	0,15	0,32	0,27	9,8

No que se refere à porosidade, os dados confirmam que os carvões ensaiados são amostras essencialmente microporosas, todas as amostras têm ultra e supermicroporos e o carvão CP tem maior volume de microporos que o VP. Os valores de volume de mesoporos revelam que o carvão VP tem um volume de mesoporos que corresponde a cerca de 30% do volume total de poros. Os valores de pH no ponto de carga zero revelam que os carvões comerciais tem pH_{PZC} de 10,3 e 9,8 sendo portanto carvões com grupos superficiais básicos.

A distribuição do tamanho de microporos apresentada na Figura 12 foi obtida pelo ajuste dos resultados de adsorção de CO_2 à Equação 15 de acordo com o método descrito por Pinto e colaboradores [65].

$$w(A) = \sum_{i=1}^{m} w_{0i} \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_{0i}}\right)\right]^2$$

Equação 15

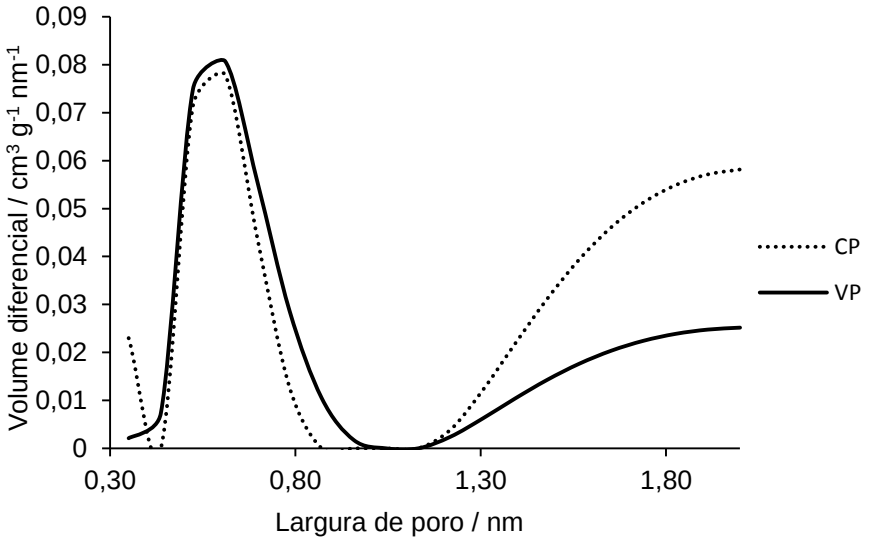


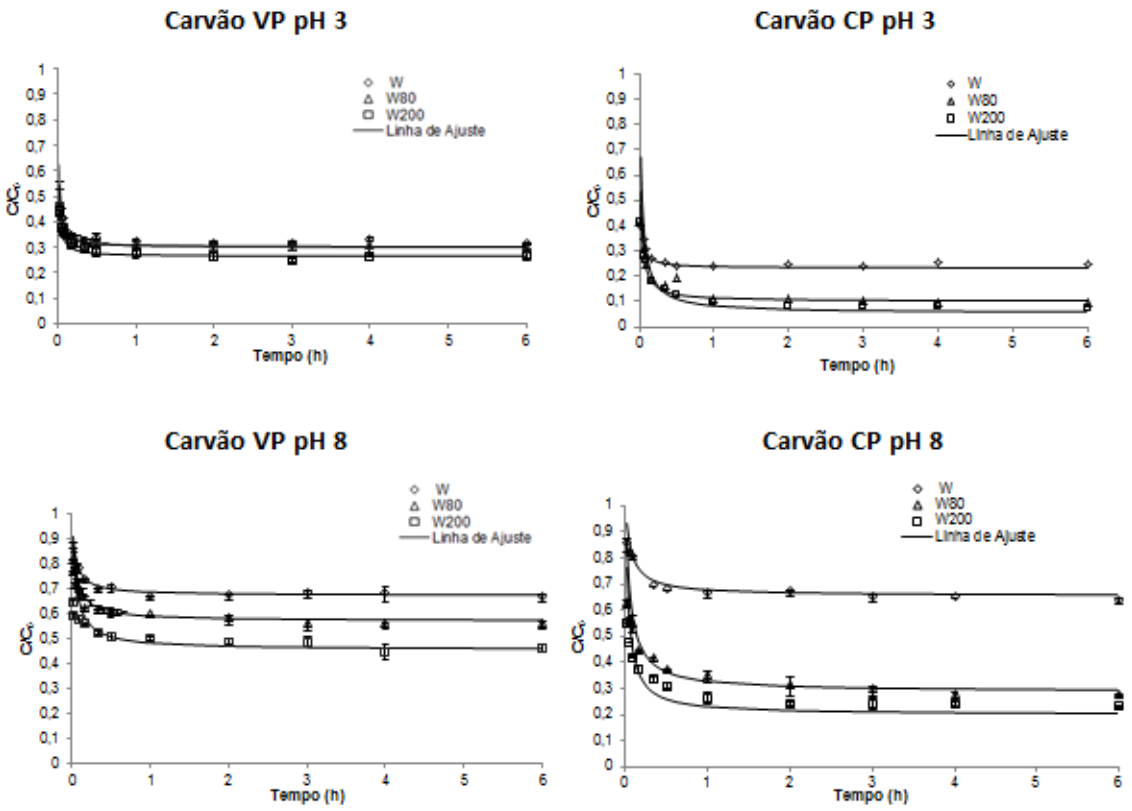
Figura 12 – Distribuição do tamanho de microporos dos carvões activados, obtida de acordo com o método descrito por Pinto, Mestre et al. (2010), aplicado às isotérmicas de adsorção de CO_2 a 0 ºC [65].

As distribuições do tamanho microporos são bimodais, confirmando a presença de microporos com largura de poros distintos nos dois carvões. Os dois carvões têm um volume semelhante de microporos mais estreitos centrado numa largura de poro de 0,6nm (ultramicroporos) combinado com um volume significativo de supermicroporos, que é superior no caso da amostra CP. Estes resultados estão de acordo com a análise previamente realizada pela aplicação do método α_s aos dados de adsorção de N_2.

5.2 Adsorção do ácido clofíbrico

5.2.1 Estudo das cinéticas de remoção de ácido clofíbrico

Neste trabalho tinha-se como objectivo o estudo da remoção de ácido clofíbrico por dois carvões comerciais em vários sistemas diferentes, variando o pH e a dureza da água. Os resultados cinéticos obtidos são apresentados na Figura 13.



-

Figura 13 - Resultados cinéticos da adsorção de ácido clofíbrico a 30˚C (6 mg de carvão activado / 9 ml solução [Clof] = 120 mg L^{-1}). Os símbolos correspondem aos dados experimentais, enquanto as linhas representam o ajuste à equação cinética de pseudo-segunda ordem. As barras de erro para cada ponto experimental são apresentadas.

Aos resultados cinéticos de adsorção de ácido clofíbrico na amostra CP a pH 3, não foram obtidos no âmbito do presente trabalho, sendo aqui apresentados para fins comparativos. Estes ensaios foram desenvolvidos numa tese realizada anteriormente no Grupo de Adsorção e Materiais adsorventes da FCUL, intitulada “Adsorção de ibuprofeno e ácido clofíbrico em carvões activados” [36]. Tendo sido os ensaios preliminares que conduziram ao desenvolvimento do presente trabalho.

Pela análise da Figura 13 é possível verificar que com excepção do sistema W a pH 8, em que a eficiência de remoção do CP e VP são semelhantes, o carvão CP apresenta uma maior remoção de ácido clofíbrico que o carvão VP, o que seria de esperar tendo em conta as propriedades texturais dos carvões apresentadas na Tabela 11. De facto o carvão CP apresenta um maior volume de microporos e, em particular, maior volume de microporos mais largos, logo seria de esperar uma maior capacidade deste carvão para a adsorção de ácido clofíbrico [17].

Analisando a influência do pH no processo de adsorção verifica-se que, para ambos os carvões e para as diferentes durezas o aumento do pH prejudica sempre a eficiência de remoção dos carvões para o ácido clofíbrico. Este resultado parece estar directamente relacionado com a especiação da molécula de ácido clofíbrico, pois, como se pode observar na Figura 8, a pH 8 a molécula vai estar presente em solução exclusivamente na forma desprotonada, enquanto a pH 3 a forma maioritária da molécula é a protonada [17]. Tendo em conta que os dois carvões têm valores de pH_{PZC} na ordem dos 10, a pH 8 a superfície dos carvões estará neutra ou positivamente carregada, assim seria de esperar um favorecimento das interacções electrostáticas entre a superfície dos carvões e o grupo carboxílico do ácido clofíbrico carregado negativamente. Contudo, os valores de solubilidade do ácido clofíbrico a 30ºC em águas W e W200, a pH 3 e 8, apresentados na Tabela 9, revelam que o aumento de pH da solução favorece a solubilização do ácido clofíbrico provavelmente devido a desprotonação do seu grupo carboxílico. Deste modo, a menor eficiência de remoção dos carvões ensaiados para o ácido clofíbrico a pH 8 pode ser atribuída à maior afinidade do soluto para a solução e consequentemente uma menor afinidade para o adsorvente.

Tabela 12 - Solubilidades do ácido clofíbrico a 30ºC determinadas a pH 3 e 8 em águas de diferente dureza.

pH da solução	Dureza da água (mg L^{-1})	Solubilidade (mg L^{-1})
≈ 3 [36]	0	755
	80	792
	200	784
≈ 8	0	2000 ±300
	200	1800 ± 500

Relativamente à influência da dureza da água no processo de adsorção, pela análise das curvas é possível concluir que a presença dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+}, responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afecta de maneiras distintas as cinéticas de adsorção. Uma vez que, apesar de se verificar que para ambos os carvões, um aumento de dureza provoca sempre um aumento da eficiência de remoção, no carvão CP o aumento da dureza da água leva a um aumento mais significativo da eficiência de remoção, principalmente quando se passa da água mili-Q (W) para a água moderadamente dura (W80), sendo este efeito mais pronunciado a pH 8. Uma possível explicação para esta diferença de comportamentos entre o

carvão CP e VP poderá ser o factor de o carvão CP praticamente não ter mesoporos, logo o acesso das moléculas de ácido clofíbrico à globalidade dos centros activos de adsorção não está tão facilitado como no caso do carvão VP que tem uma estrutura mesoporosa mais desenvolvida. Tendo em conta estes resultados pode-se afirmar que o aumento da dureza favorece a adsorção de ácido clofíbrico principalmente em carvões activados onde o constrangimento estereoquímico é maior (rede de mesoporos menos desenvolvida).

O efeito mais pronunciado da dureza a pH 8 parece estar relacionado com o facto de para este valor de pH as moléculas de ácido clofíbrico estarem na sua forma desprotonada (Figura 8), juntamente com o facto de a pH 8 a solubilidade do ácido clofíbrico decrescer ligeiramente com o aumento da dureza da água (Tabela 9), o que favorecerá o processo de adsorção. No estudo publicado por Mestre et al. [17] determinou-se a energia de solvatação do ácido clofíbrico na forma desprotonada e protonada, concluindo-se que a forma desprotonada apresenta uma energia de solvatação significativamente maior, logo terá uma maior esfera de solvatação e consequentemente maior impedimento estereoquímico à difusão dentro da estrutura porosa do carvão [17]. No que se refere à força iónica, o estudo desenvolvido Nghiem et al. [66] revela que o aumento da força iónica leva a uma diminuição do comprimento de Debye[1] de compostos farmacêuticos com grupos carboxílicos desprotonados (ex: Ibuprofeno) e consequentemente as interacções electroestáticas entre uma membrana e as moléculas carregadas são neutralizadas (*screened*). No caso da adsorção do ácido clofíbrico nos carvões ensaiados a possível diminuição do comprimento de Debye resultante do aumento da dureza da água poderá contribuir para a diminuição da esfera de solvatação favorecendo a difusão do soluto até aos centros de adsorção, sendo este efeito mais marcado no carvão CP com uma estrutura mesoporosa pouco desenvolvida.

Previamente a este trabalho, com objectivo de avaliar a competição dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} nos centros de adsorção e de verificar como é que a presença do ácido clofíbrico se reflecte na adsorção destes catiões, procedeu-se à sua quantificação após quatro horas em contacto com o carvão CP quer na presença que na ausência de ácido clofíbrico (mesmas condições experimentais dos ensaios de adsorção do ácido clofíbrico) [36]. As concentrações dos iões foram determinadas por ICP (do acrónimo inglês para *Inductively Coupled Plasma*), tendo esta análise sido realizada no laboratório de análises da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. Os resultados revelaram que a pH 3 não ocorre adsorção dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} no carvão CP nem na presença nem na ausência do ácido clofíbrico e também que aumento do pH para pH 8 não leva a precipitação dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+}. Os resultados desta análise são apresentados no anexo A.2.

[1] Comprimento de Debye – Comprimento característico para o alcance das interacções electroestáticas, não representa as dimensões reais de uma partícula carregada ou superfície [65].

Os resultados experimentais obtidos foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, Equação 2 (Lagergren, 1898), e ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, Equação 4 (Ho e McKay, 1999). A descrição destes modelos e dos resultados que nos permitem obter foi apresentada detalhadamente no tópico 2.2. Em todos os casos os resultados apresentados pelo ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem até às 6 horas (sendo que experimentalmente foram realizados pontos experimentais até às 24 horas) foram sempre melhores, podendo então concluir-se que a adsorção de ácido clofíbrico nos carvões testados obedece a uma cinética de pseudo-segunda ordem ($R^2 \geq 0{,}99$). O melhor ajuste conseguido ao modelo de pseudo-primeira ordem apresentou um coeficiente de determinação de apenas de 0,660.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros cinéticos resultantes do ajuste de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Tabela 13 - Parâmetros das cinéticas de adsorção de pseudo-segunda ordem do ácido clofíbrico para os carvões VP e CP. k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, h é a velocidade de adsorção inicial, $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida, $q_{e,\mathrm{calc}}$ e $C_{e,calc}$ são respectivamente, a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida e a que permanece em solução no equilíbrio, ambas calculadas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e *re* é a eficiência de remoção e o coeficiente de determinação das regressões lineares, R^2.

pH 3						
	Carvão VP			Carvão CP		
	W	W80	W200	W	W80	W200
k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	0,549	0,902	0,949	1,776	0,769	0,336
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
h (mg g^{-1} h^{-1})	8772	14286	16667	17243	10417	5435
$t_{1/2}$ (h)	0,014	0,009	0,008	0,008	0,015	0,031
$q_{e,\mathrm{calc}}$ (mg g^{-1})	126,4	125,8	132,5	138,2	161,9	170,3
$C_{e,\mathrm{calc}}$ (mg L^{-1})	35,7	36,1	31,7	27,9	12,1	6,5
re (%)	70	70	74	77	90	95
pH 8						
	Carvão VP			Carvão CP		
	W	W80	W200	W	W80	W200
k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	0,387	0,274	0,224	0,247	0,137	0,206
R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
h (mg g^{-1} h^{-1})	1327	1626	2183	946	2247	4219
$t_{1/2}$ (h)	0,044	0,047	0,052	0,065	0,057	0,034
$q_{e,\mathrm{calc}}$ (mg g^{-1})	58,5	77,1	98,7	61,9	128,1	143,2
$C_{e,\mathrm{calc}}$ (mg L^{-1})	77,2	62,9	55,9	72,0	32,2	27,7
re (%)	34	45	54	36	73	77

Com base nos valores de remoção apresentados na Tabela 13 verifica-se que estes estão de acordo com o resultado representado na Figura 13. A avaliação da eficiência permite confirmar

a primeira análise de que o aumento de pH provoca uma diminuição da eficiência de remoção em qualquer dos sistemas estudados. Tudo indica que o factor maioritariamente responsável por esta diminuição na eficiência remoção seja o grande aumento de solubilidade do ácido clofíbrico, que num meio com pH ≈ 8 apresenta um valor de solubilidade que corresponde a mais do dobro da solubilidade determinada a pH 3. (Tabela 8). No que se refere à influência da dureza da água, os valores da eficiência de remoção mostram que para pH 3 e 8 o aumento da dureza da água favorece a adsorção de ácido clofíbrico nos carvões ensaiados, sendo este efeito mais marcado para o carvão CP que é maioritariamente microporoso. De facto, com o aumento da dureza da água de 0 para 200 mg L^{-1} de equivalentes de $CaCO_3$, enquanto a pH 3 e 8 o carvão VP apresenta um aumento de 4 e 20 pontos percentuais, respectivamente, o carvão CP tem aumentos de 13 e 41 pontos percentuais, respectivamente. A maior influência da presença de iões Ca^{2+} e Mg^{2+} na adsorção de ácido clofíbrico no carvão CP parece advir do facto de este sólido não ter uma estrutura mesoporosa bem desenvolvida e consequentemente haver maiores constrangimentos à difusão do ácido clofíbrico até aos centros activos de adsorção, constrangimentos estes que parecem diminuir com o aumento da dureza da água.

No que respeita à constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2) o carvão VP apresenta geralmente valores superiores aos obtidos com carvão CP, excepto no sistema pH 3 e W, esta resultado está de acordo com o esperado, uma vez que o carvão VP apresenta maior volume de mesoporos que o carvão CP, sendo estes os poros de transporte é expectável que quanto maior o volume dos mesmos maior a velocidade inicial do processo de adsorção. Ainda no que respeita a este parâmetro verifica-se que a pH 3, independentemente da água e do carvão, os valores de k_2 são sempre superiores.

No que se refere a velocidade inicial de adsorção, *h*, os resultados mostram também que para pH 3, e independentemente do sistema, a velocidade inicial é sempre superior à obtida no mesmo sistema a pH 8. O aumento da dureza leva ao aumento da velocidade inicial de adsorção, com excepção do sistema carvão CP a pH 3. A velocidade inicial, *h*, é calculada pela multiplicação de k_2 por q_e^2, assim a comparação dos valores de *h* obtidos em sistemas com valores de q_e muito distintos, e consequentemente eficiências de remoção muito diferentes deve ser analisada com cuidado. Nesses casos o parâmetro *h* reflecte não só a velocidade inicial, mas também a quantidade de soluto adsorvido, assim o valor pode parecer estar em desacordo com a configuração inicial (curvatura) observada na parte inicial da cinética. A análise de resultados obtidos para o sistema CP a pH 8 exemplifica a influência do valor de q_e na determinação da velocidade inicial. A análise visual da configuração inicial (curvatura) parece indicar que o processo seria mais rápido em água mili-Q (W) que em água dura (W200), contudo o valor de *h* indica o contrário, pois contabiliza a velocidade de adsorção, k_2, mas também a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida no equilíbrio, que é significativamente superior em W200, levando ao aumento do valor de *h*. O $t_{1/2}$ (tempo de meia vida) confirma os resultados obtidos para as velocidades iniciais de adsorção; quanto maior a velocidade inicial

de adsorção, menor é o tempo necessário para reter metade do ácido clofíbrico que será adsorvido no equilíbrio.

De modo a uma avaliação mais aprofundada do processo cinético de adsorção do ácido clofíbrico procedeu-se ainda aos ajustes dos dados experimentais aos modelos de difusão externa e intrapartícula.

Na Figura 14, são apresentados os ajustes modelo cinético de difusão externa para o carvão VP a pH 3. Na Figura 15 se apresentam-se os gráficos correspondentes ao mesmo modelo para o carvão CP a pH 3.

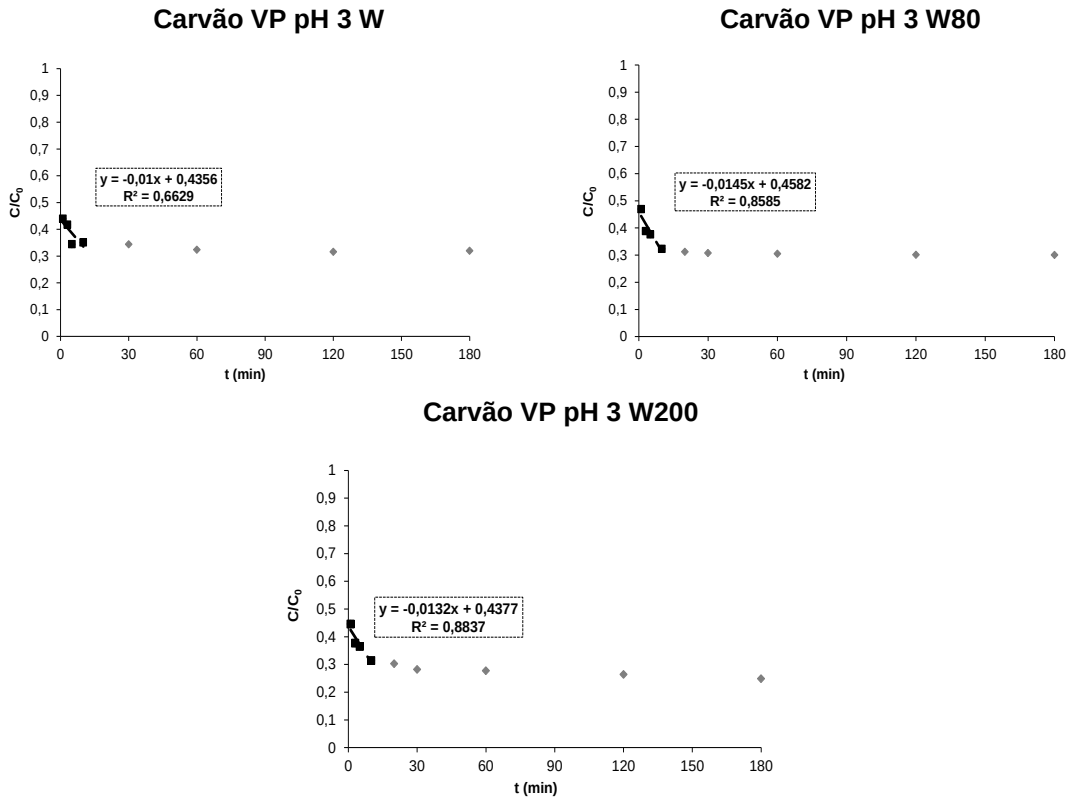


Figura 14 – Representação gráfica do ajuste do modelo cinético de difusão externa aos dados experimentais obtidos com o carvão VP a pH 3 para água mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). Os símbolos pretos correspondem aos pontos experimentais usados para o ajuste ao modelo da difusão externa.

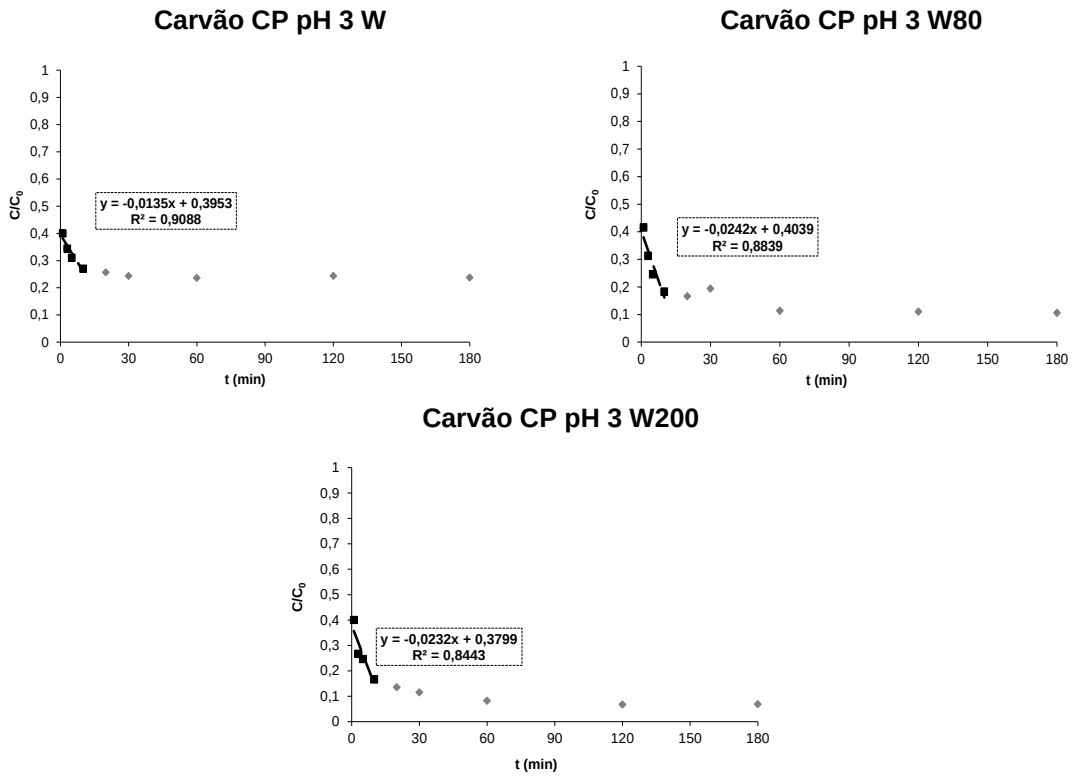


Figura 15 - Representação gráfica do ajuste do modelo cinético de difusão externa aos dados experimentais obtidos com o carvão CP a pH 3 para água mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). Os símbolos pretos correspondem aos pontos experimentais usados para o ajuste ao modelo da difusão externa.

No que respeita ao ajuste modelo intrapartícula, os gráficos experimentais obtidos, para os dois carvões a pH 3, são representados na Figura 16 e Figura 17.

Na Figura 18 e Figura 19 apresentam-se os ajustes ao modelo da difusão externa aos dados experimentais aplicados aos sistemas a pH 8 e na Figura 20 e Figura 21 os ajustes ao modelo intrapartícula para os sistemas referidos.

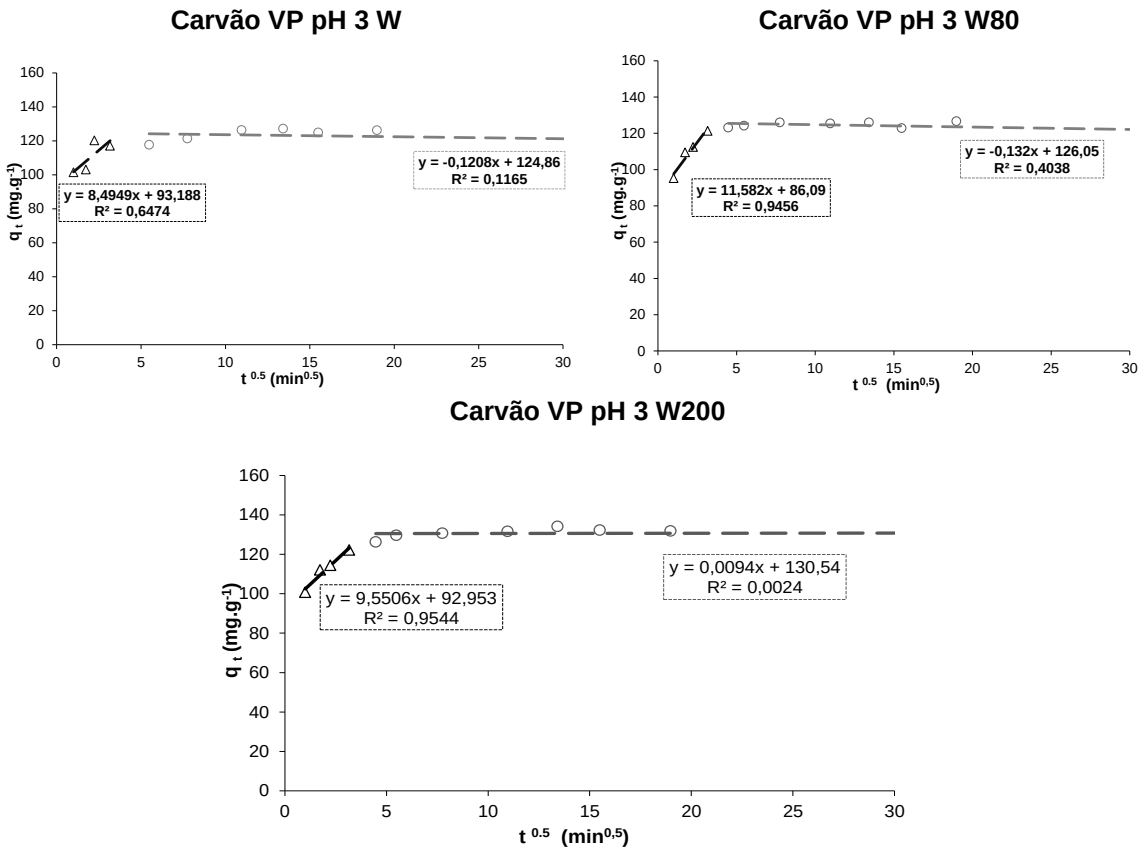


Figura 16 – Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção do ácido clofíbrico no carvão VP a pH 3 nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). As diferentes regiões lineares dos gráficos da difusão intrapartícula aparecem com símbolos diferentes.

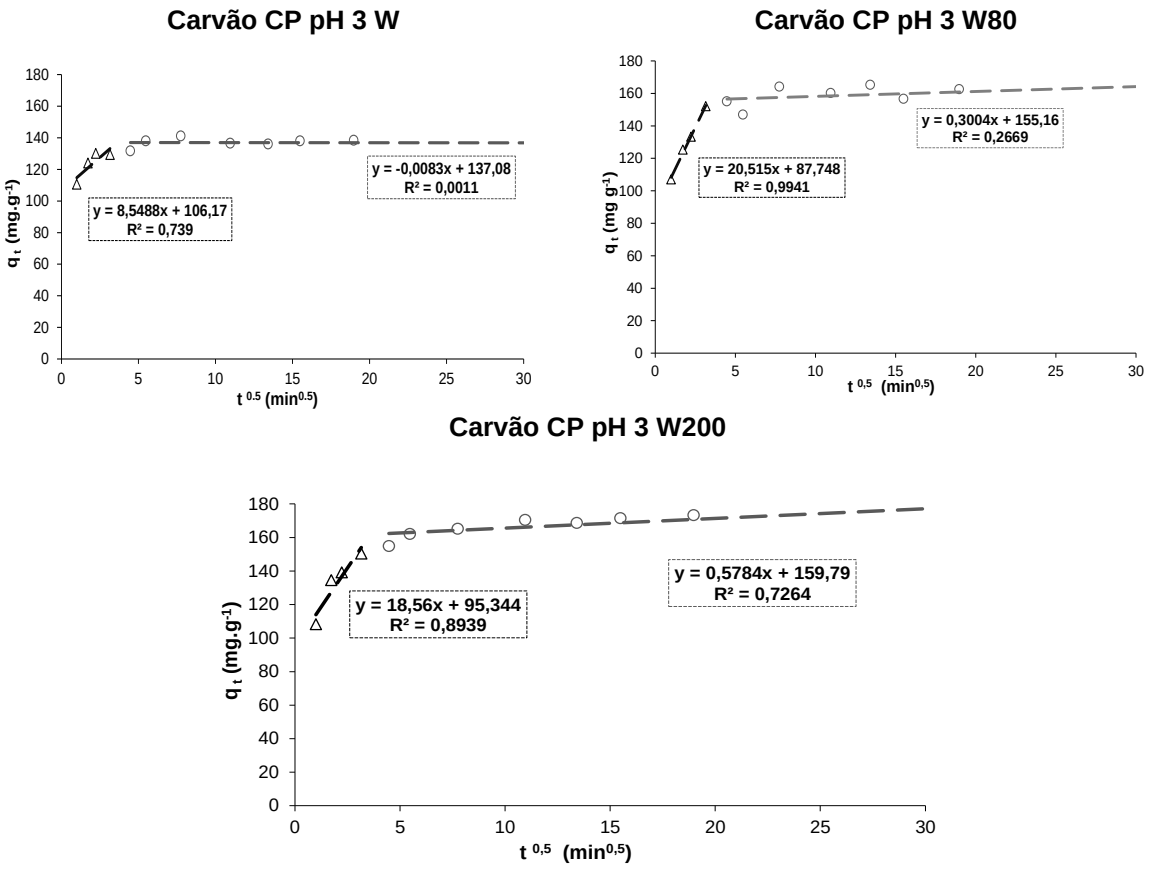


Figura 17 - Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP a pH 3 nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). As diferentes regiões lineares dos gráficos da difusão intrapartícula aparecem com símbolos diferentes.

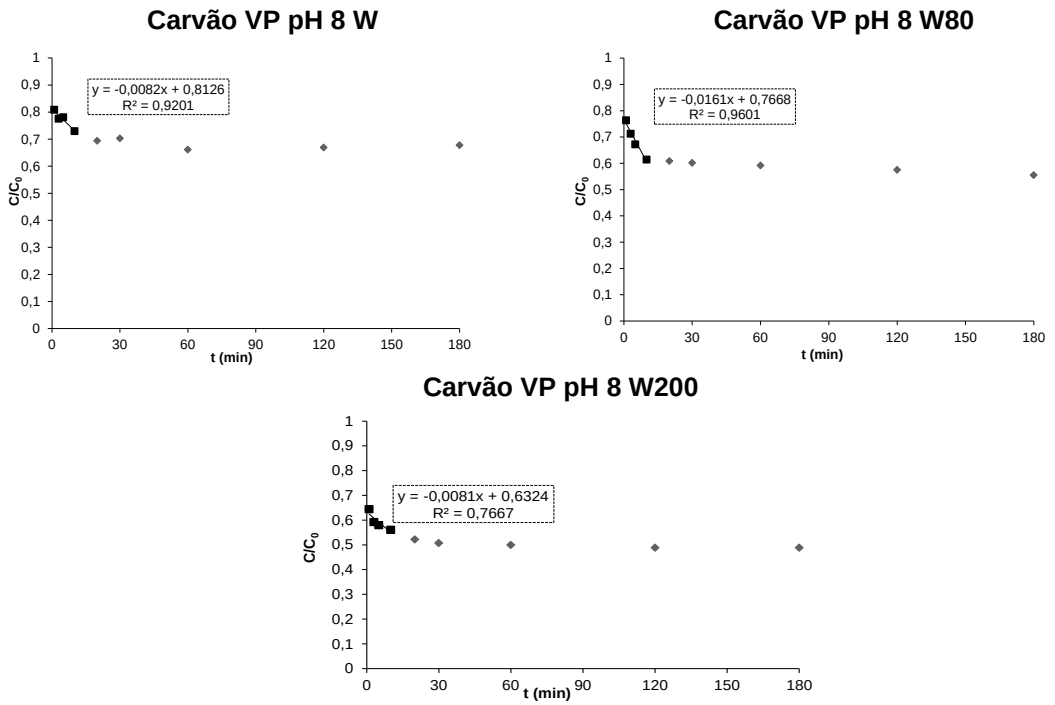


Figura 18 - Representação gráfica do ajuste do modelo cinético de difusão externa aos dados experimentais obtidos com o carvão VP a pH 8 para água mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). Os símbolos pretos correspondem aos pontos experimentais usados para o ajuste ao modelo da difusão externa.

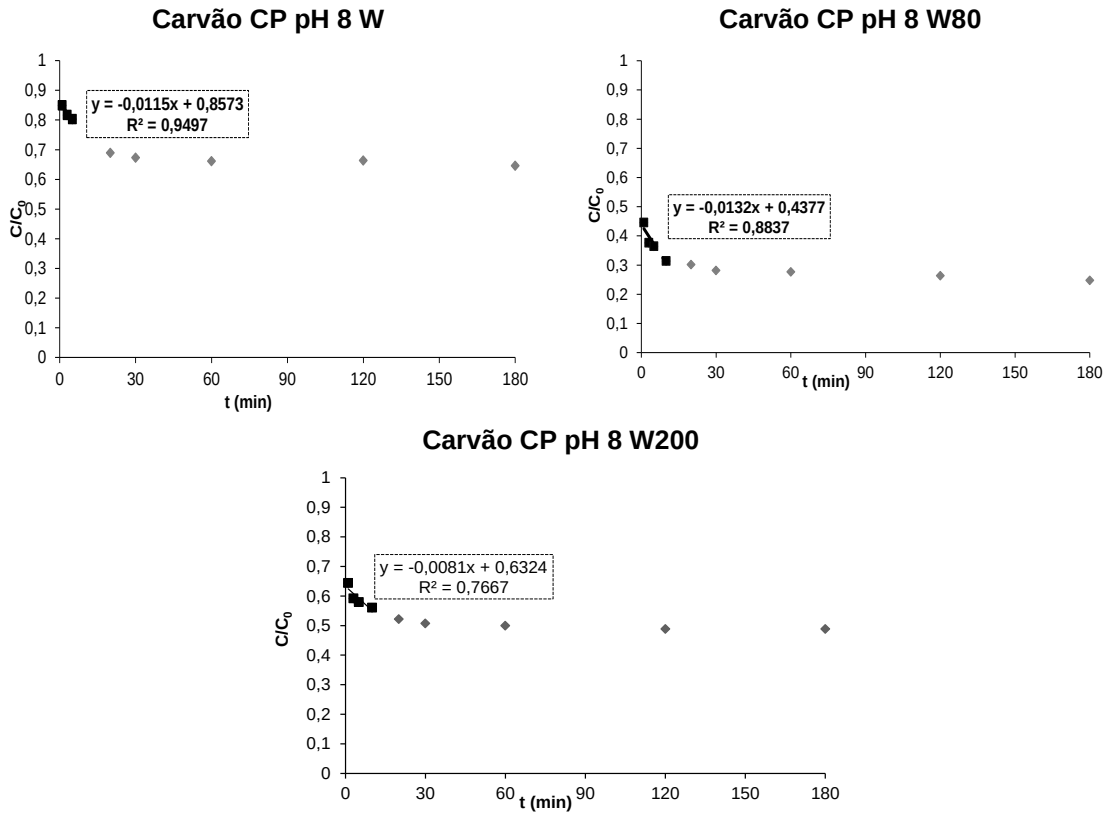


Figura 19 - Representação gráfica do ajuste do modelo cinético de difusão externa aos dados experimentais obtidos com o carvão CP a pH 8 para água mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). Os símbolos pretos correspondem aos pontos experimentais usados para o ajuste ao modelo da difusão externa.

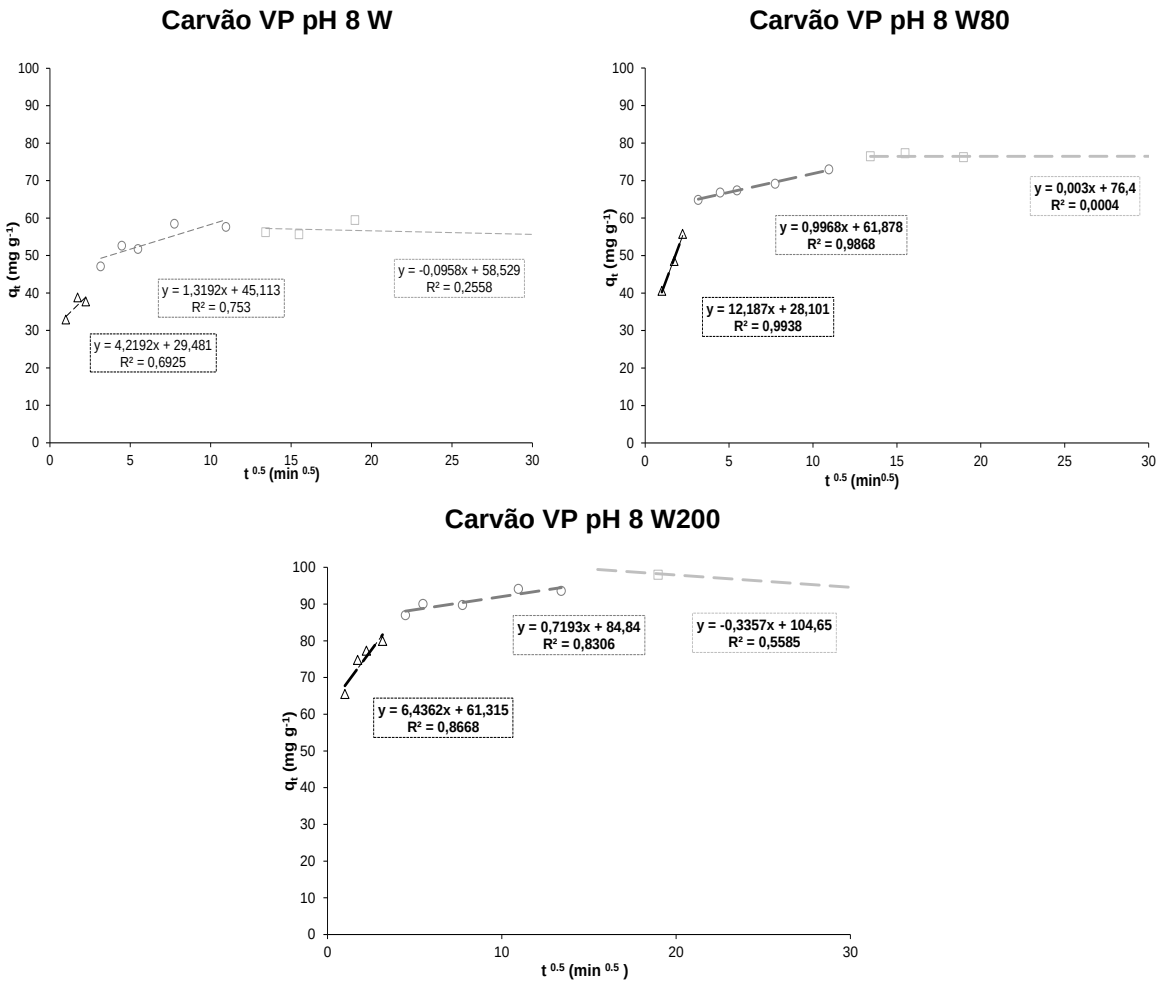


Figura 20 - Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção do ácido clofíbrico no carvão VP a pH 8 nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). As diferentes regiões lineares dos gráficos da difusão intrapartícula aparecem com símbolos diferentes.

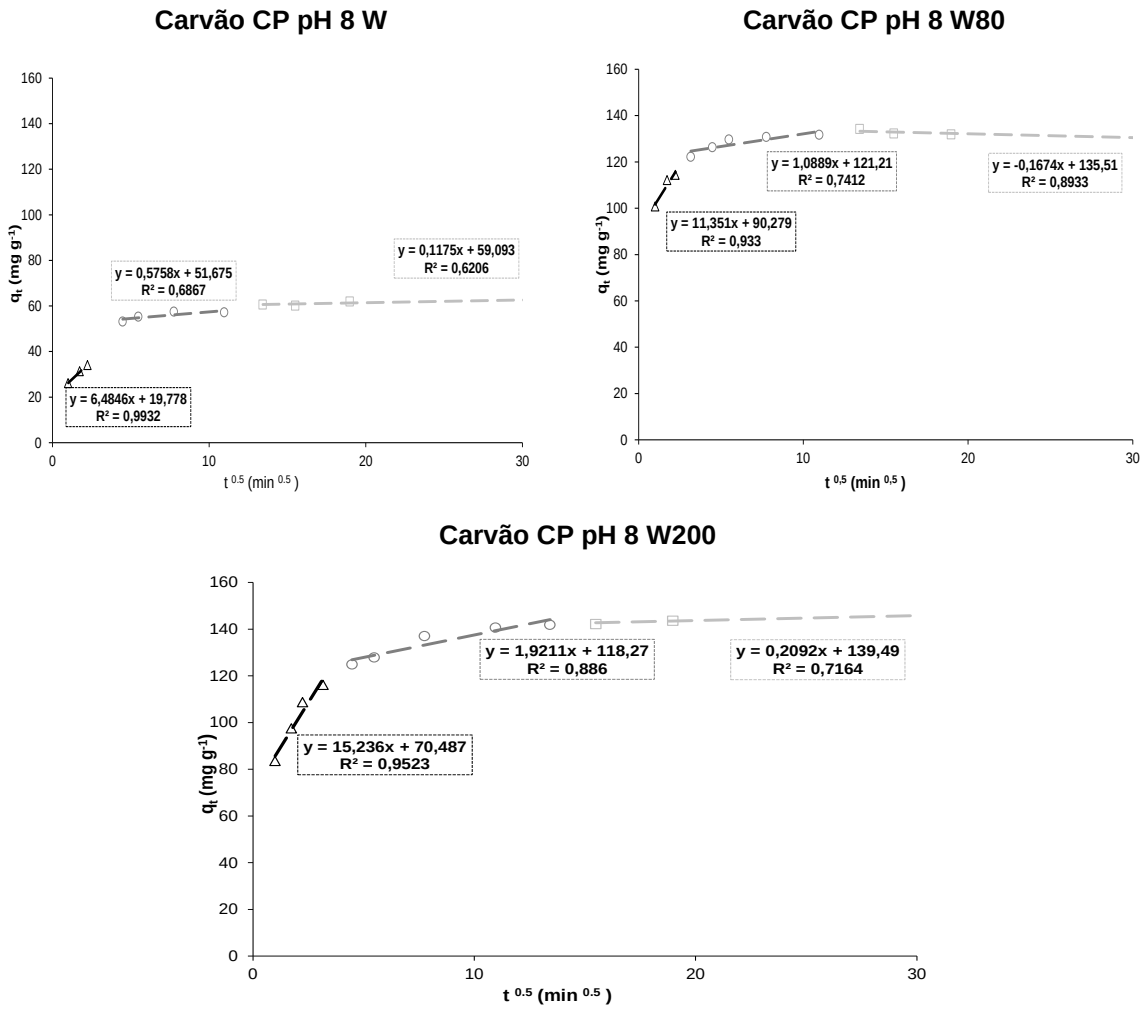


Figura 21 - Gráficos da difusão intrapartícula para a adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP a pH 8 nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200). As diferentes regiões lineares dos gráficos da difusão intrapartícula aparecem com símbolos diferentes.

Analisando a Figura 16 e Figura 17 é possível observar que na adsorção de ácido clofíbrico em ambos os carvões a pH 3, não se têm os três patamares esperados para o modelo de difusão intrapartícula. A primeira zona linear, correspondente à difusão externa, está ausente o que indica que a adsorção na superfície externa decorre muito rapidamente, atingindo-se a difusão intrapartícula quase instantaneamente. Já nos sistemas a pH 8 conseguem observar-se claramente as três regiões lineares definidas para o modelo em causa (Figuras 20 e 21).

Nos sistemas a pH 3 a difusão intrapartícula decorre durante os 25 minutos iniciais, enquanto a pH 8 necessita de mais de 3 horas e meia. Estes resultados vêm confirmar os resultados obtidos no ajuste de pseudo-segunda ordem para as velocidades de iniciais de adsorção, *h*, onde se concluiu que nos sistemas a pH 3 a velocidade inicial é muito superior a velocidade inicial a pH 8.

Os parâmetros fundamentais na análise destes modelos cinéticos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados do ajuste ao modelo cinético de difusão externa e intrapartícula. k_s é a constante de transferência de massa pela equação cinética do modelo de difusão externa, k_p o coeficiente de difusão intrapartícula e *A* uma constante relacionada com a resistência a difusão. Coeficiente de determinação das regressões lineares, R^2.

pH 3						
	Carvão VP			Carvão CP		
	W	W80	W200	W	W80	W200
Difusão Externa						
k_s x10^2 (min^{-1})	1,00	1,45	1,32	1,35	2,42	2,32
R^2	0,663	0,859	0,859	0,910	0,884	0,850
Intrapartícula						
k_p (mg g^{-1} $min^{-0,5}$)	8,50	11,58	9,55	8,55	20,52	18,56
A (mg g^{-1})	93,19	86,09	92,95	106,17	87,75	95,34
R^2	0,647	0,946	0,954	0,739	0,994	0,894
pH 8						
	Carvão VP			Carvão CP		
	W	W80	W200	W	W80	W200
Difusão Externa						
k_sx10^2 (min^{-1})	0,818	1,61	0,812	1,15	1,32	1,00
R^2	0,920	0,960	0,767	0,950	0,884	0,8872
Intrapartícula						
k_p (mg g^{-1} $min^{-0,5}$)	1,31	0,99	0,71	0,58	1,09	1,92
A (mg g^{-1})	52,39	61,88	84,54	51,68	121,21	118,27
R^2	0,753	0,987	0,831	0,687	0,741	0,886

No que se refere ao valor de k_S (Tabela 14), que corresponde à medida da transferência de massa obtida pela modelo da difusão externa, os valores obtidos a pH 3 são em geral superiores aos obtidos a pH 8, confirmando que a difusão externa é mais rápida a pH 3. Este resultado está de acordo com o facto de a pH 3 o ajuste do modelo intrapartícula não apresentar a primeira região linear correspondente à difusão externa e para qualquer sistema a pH 8 a difusão é muito mais lenta que nos sistemas a pH 3.

Paralelamente aos resultados obtidos com o modelo de pseudo-segunda ordem, o aumento da dureza da água influência significativamente o valor de k_p nos sistemas com o carvão CP enquanto no carvão VP esse efeito não ocorre, o que resulta muito provavelmente do maior volume de mesoporos do carvão VP. Para o carvão CP o aumento da dureza da água favorece a difusão intrapartícula quer a pH 3 quer a pH 8.

Em relação à espessura da *boundary layer* a variação com a alteração de pH não é clara, uma vez que para o carvão VP o valor de *A* é sempre ligeiramente inferior, mas para o carvão o CP tanto se têm valores inferiores como superiores. Contudo os valores de *A* são todos da mesma

ordem de grandeza, sendo estes valores diferentes de 0, portanto não se pode excluir a difusão externa como passo limitante do processo de adsorção de ácido clofíbrico.

Em suma, depois de analisados os dados experimentais, os ajustes aos diferentes modelos e os parâmetros obtidos para os mesmos é possível afirmar que para um sistema onde se use o mesmo carvão e água de igual dureza a pH 3 a eficiência de remoção é sempre maior do que para o mesmo sistema a pH 8. A maior eficiência de remoção obtida a pH 3 está relacionada com a menor solubilidade do ácido clofíbrico a este pH, pois quando se aumenta o pH da solução de 3 para 8 a solubilidade duplica, o que implica que a molécula tenha mais afinidade para a solução e assim é muito mais difícil a sua remoção. Outro factor que contribui para esta diminuição da eficiência de remoção é a presença maioritária da forma protonada da molécula a pH 3, logo a molécula tem uma menor esfera de solvatação o que lhe permite aceder mais facilmente aos microporos. A pH 8 a molécula encontra-se exclusivamente na sua forma desprotonada, tendo assim maior esfera de solvatação, sendo assim mais difícil a sua difusão até aos centros activos de adsorção.

A diferença de remoção apresentada pelos dois carvões advém do facto de o carvão CP ter maior volume de microporos, pois como já foi referido anteriormente neste trabalho e em diferentes estudos, quanto maior o volume de microporos, e particularmente maior volume de microporos mais largos, maior a eficiência de remoção do carvão.

A dureza influência o processo, uma vez que o aumento da dureza da água leva a um aumento da eficiência de remoção de ácido clofíbrico em todos os sistemas estudados. O aumento da dureza da água contribuirá para a diminuição do comprimento de Debye da molécula, logo quanto menor o volume de mesoporos do carvão mais significativo é o efeito da dureza no processo de adsorção do ácido clofíbrico. O efeito da dureza no carvão CP é mais significativo do que no carvão VP, uma vez que este último apresenta maior volume de mesoporos e nesse caso a facilidade de acesso das moléculas aos microporos será sempre semelhante e quase independente do tamanho das mesmas. No entanto para o carvão CP que apresenta uma mesoporosidade reduzida a acessibilidade aos microporos depende mais do tamanho da molécula. Este efeito é mais visível a pH 8 porque para este pH as moléculas de ácido clofíbrico estão desprotonadas e consequentemente terão maiores dimensões resultantes de uma maior esfera de solvatação.

5.2.2 Estudo das isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico

Na Figura 22 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico a pH 3 em água mili-Q (W) e água dura (W200) para os cavões ensaiados. Pela análise gráfica é possível ver que dos quatros sistemas apresentados apenas o sistema carvão CP a pH 3 em água dura (W200) não apresenta uma isotérmica do tipo F, apresentando uma isotérmica do tipo S. Relativamente ao tipo de isotérmica, o aumento da dureza da água, para o carvão CP, provoca uma alteração do mecanismo de adsorção, usando água mili-Q (W) ou água dura (W200) observa-se claramente que a distribuição dos pontos experimentais passa de uma isotérmica do tipo S para uma isotérmica do tipo F. Este facto mostra que o aumento de afinidade do soluto para o carvão, devido ao aumento da dureza, não sendo este efeito tão visível no carvão VP. Sendo o sistema carvão CP, pH 3 em água dura (W200) aquele cuja afinidade ácido clofíbrico/ carvão é maior. Através da análise gráfica das isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico observa-se também que o carvão CP é o que tem maior capacidade de adsorção independentemente da dureza da água o que está de acordo com os resultados obtidos no estudo cinético. O maior volume de microporos do carvão CP, e em particular, maior volume de microporos mais largos, permite uma maior eficiência de remoção.

Os resultados das isotérmicas confirmam, novamente, os resultados obtidos no estudo cinético de adsorção de ácido clofíbrico relativamente à influência da dureza da água. Observa-se que o aumento da dureza provoca um aumento da eficiência de remoção, sendo este efeito mais nítido no carvão CP.

Tal como discutido previamente no tópico 2.3 os dados experimentais das isotérmicas de adsorção podem ser ajustados a diferentes equações. Neste estudo procedeu-se ao ajuste da equação de Langmuir, aplicando a sua linearização (Equação 12) e da equação empírica de Freundlich usada também na sua forma linearizada (Equação 14). Na Figura 22 são apresentados os pontos experimentais para ambos os carvões, a pH 3 em água mili-Q (W) e dura (W200), e os ajustes aos dois modelos referidos.

Relativamente aos ajustes, é necessário referir que os sistemas respeitantes ao carvão CP a pH 3 foram realizados previamente no âmbito da tese de mestrado de Patrick Figueiredo. Nesse trabalho concluiu-se que para o sistema carvão CP a pH 3 em W a isotérmica era sigmoidal conseguindo-se um melhor ajuste à equação DA (ajuste não-linear). Os valores obtidos para este ajuste são apresentados no Anexo A.4. Contudo neste estudo, e visto que os restantes sistemas apresentam um bom ajuste às equações lineares de Langmuir e Freundlich, apresenta-se o ajuste da isotérmica tipo S às referidas equações tendo em conta que o ajuste será necessariamente pior que o obtido à equação DA (Dubinin-Astakov).

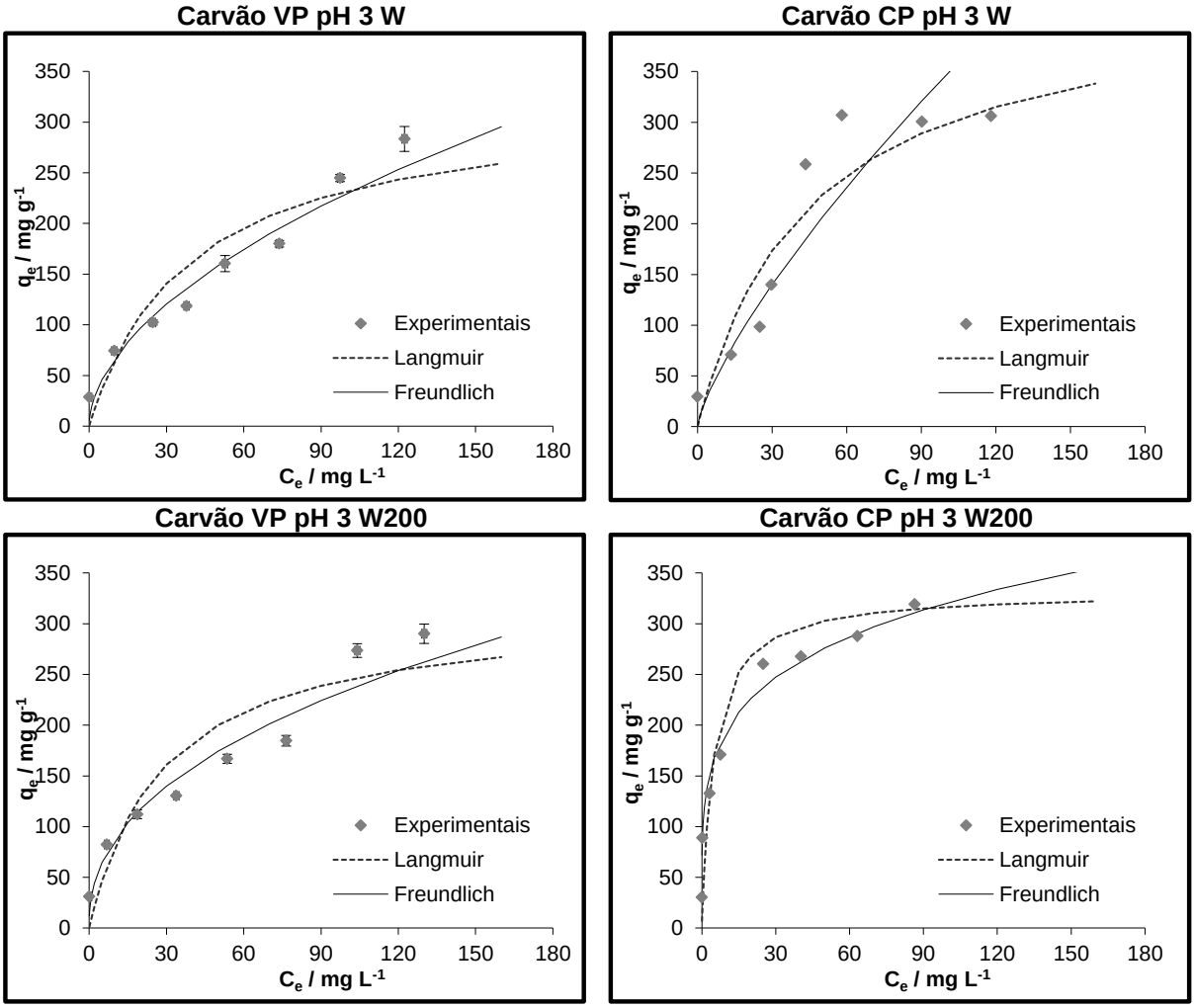


Figura 22 - Isotérmicas a 30ºC dos carvões ensaiados, a pH 3 e águas mili-Q (W) e dura (W200). Os pontos representam os pontos experimentais, enquanto as linhas, tracejado e contínua, representam os ajustes ao modelo de Langmuir e Freundlich respectivamente. As barras de erro para cada ponto experimental são também apresentadas.

Os parâmetros obtidos pelas linearizações do modelo de Langmuir e pela equação de Freundlich juntamente com os coeficientes de determinação das linearizações (R^2) são apresentados na Tabela 15. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes apresentados nem sempre indicam o melhor modelo que se ajusta aos dados experimentais tendo-se por isso, realizado também a análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2). Estudos recentes têm discutido as vantagens desta análise não linear na selecção do modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais [16,52]. O χ^2 é determinado pela Equação 16.

$$\chi^2 = \sum \frac{\left(q_e - q_{e,m}\right)^2}{q_{e,m}}$$

Equação 16

onde q_e é a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida determinada experimentalmente e $q_{e,m}$ é a quantidade de ácido clofíbrico adsorvida no equilíbrio calculada através do modelo aplicado. Quanto mais próximos forem os pontos experimentais do modelo menor será o valor de χ^2.

Os valores obtidos pelo teste qui-quadrado também são representados na Tabela 15. Os valores em negrito representam os melhores ajustes obtidos para cada carvão.

Tabela 15 – Parâmetros do ajuste das isotérmicas lineares de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de ácido clofíbrico a 30˚C para as duas amostras de carvões estudados a pH 3 e para as diferentes, coeficientes de determinação das regressões lineares, R^2, e análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2. Os valores a negrito representam os melhores ajustes para cada carvão.

pH 3				
	Carvão VP		Carvão CP	
	W	W200	W	W200
Freundlich				
$1/n_F$	0,536	0,429	0,753	0,216
K_F ($mg^{1-1/n}(L)^{1/n}$ g^{-1})	19,486	32,563	10,820	118,487
R^2	**0,957**	**0,941**	**0,861**	0,975
$\chi 2$	**9,33**	**14,61**	79,95	**5,81**
Langmuir				
K_L (dm^3 mg^{-1})	0,026	0,035	0,022	0,212
q_m (mg g^{-1})	321,30	314,97	433,18	331,477
R^2	0,785	0,849	0,679	**0,991**
$\chi 2$	31,23	40,88	**62,02**	11,08

Segundo os coeficientes de determinação das linearizações (R^2) os resultados obtidos pelas isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico usando os carvões activados VP e CP apresentam um melhor ajuste para a equação de Freundlich, com excepção do CP em água dura (W200). A análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) mostra que, para estes carvões activados, a equação empírica de Freundlich é a que, de um modo geral, melhor se ajusta aos dados experimentais. Como seria de esperar o sistema carvão CP a pH 3 em água mili-Q (W) é o que apresenta menor coeficiente de determinação, e maior coeficiente χ^2, o que está de acordo com o resultado obtido no trabalho preliminar onde se procedeu ao ajuste das equações não lineares [36].

A isotérmica de Freundlich parte de um primeiro pressuposto de que a superfície de adsorção é heterogénea, o que está de acordo com o tipo de superfície dos carvões usados como adsorventes. Por outro lado, assume-se um segundo pressuposto que com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente, e de facto podemos verificar na Figura 22 que para os três sistemas para os quais os dados experimentais melhor se ajustam ao modelo de Freundlich, que quanto

maior a concentração de ácido clofíbrico em solução maior a concentração de ácido clofíbrico adsorvida, não se atingindo claramente um patamar.

Na Figura 23 apresentam-se as isotérmicas de adsorção de ácido clofíbrico a pH 8 em água mili-Q (W) e água dura (W200) para os cavões ensaiados. Pela análise gráfica é possível ver que os quatros sistemas apresentam uma isotérmica do tipo F, aproximando-se das isotérmicas do tipo L.

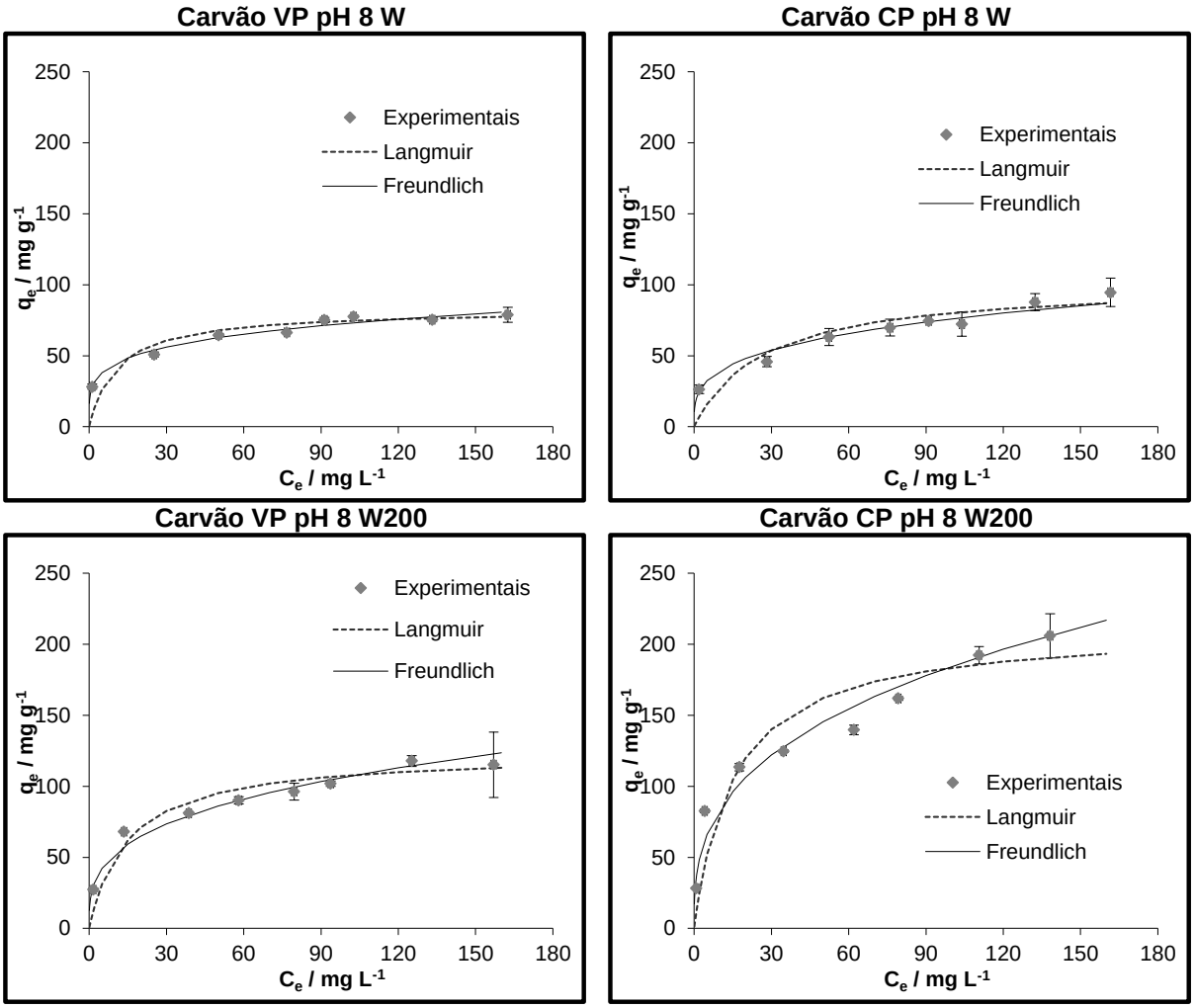


Figura 23 - Isotérmicas de ambos os carvões, a pH 8 e águas mili-Q (W) e dura (W200). Os pontos representam os pontos experimentais, enquanto as linhas, tracejado e contínua, representam os ajustes ao modelo de Langmuir e Freundlich respectivamente. As barras de erro para cada ponto experimental são também apresentadas.

Analisando a Figura 23 que representa as isotérmicas de adsorção do ácido clofíbrico a pH 8 em água mili-Q (W) e dura (W200), obtidas para os dois carvões activados, observa-se que o carvão CP é o que novamente o que apresenta maior capacidade de adsorção em ambos os sistemas, devido a possuir maior volume de microporos mais largos ($V_{\alpha super}$). O aumento da dureza da água contribui para o aumento da capacidade de adsorção dos carvões para o ácido

clofíbrico. Para o caso do carvão CP a influência é muito mais acentuada, uma vez que a capacidade de adsorção em água dura duplica em relação à obtida em água mili-Q (W). Estes resultados provam que a maior eficiência de remoção nos ensaios a pH 8 com o aumento da dureza é extensível a toda a gama de concentrações ensaiadas (20 a 180 ppm).

Analisando a influência do pH é mais uma vez notório que o aumento do pH provoca uma diminuição significativa na eficiência de remoção de ambos os carvões, sendo a diminuição menos acentuada para o carvão CP em água dura (W200), isto porque a diminuição da capacidade de adsorção resultante do aumento da solubilidade, é compensada pelo aumento da dureza, contribuindo para o aumento da eficiência de remoção.

Relativamente aos ajustes das duas equações, observa-se que a equação de Freundlich é a que melhor se ajusta aos resultados de ambos os carvões.

Os parâmetros obtidos pelas linearizações do modelo de Langmuir e pela equação de Freundlich juntamente com os coeficientes de determinação das linearizações (R^2) e os valores obtidos pelo teste qui-quadrado são apresentados na Tabela 13. Os valores em negrito representam os melhores ajustes obtidos para cada carvão.

Tabela 16 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir e de Freundlich para a adsorção de ácido clofíbrico a 30˚C para as duas amostras de carvões estudados a pH 8 e para as diferentes, coeficientes de correlação das regressões lineares, R^2, e análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2. Os valores a negrito representam os melhores ajustes para cada carvão.

pH 8				
	Carvão VP		Carvão CP	
	W	W200	W	W200
Freundlich				
$1/n_F$	0,216	0,310	0,285	0,343
K_F ($mg^{1-1/n}(L)^{1/n}\ g^{-1}$)	26,969	25,648	20,512	38,010
R^2	0,984	0,972	**0,967**	0,944
$\chi 2$	**0,90**	**2,95**	**2,36**	**3,76**
Langmuir				
K_L ($dm^3\ mg^{-1}$)	0,093	0,067	0,037	0,065
q_m ($mg\ g^{-1}$)	82,59	123,56	101,65	211,86
R^2	**0,990**	**0,983**	0,946	**0,959**
$\chi 2$	1,68	4,24	3,25	11,53

Os valores dos coeficientes de determinação das linearizações (R^2) indicam que nos sistemas VP e no sistema CP em água dura (W200) o melhor ajuste é obtido com a equação de Langmuir Recorrendo à análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2) verifica-se que, para estes carvões activados, a equação empírica de Freundlich é contudo a que melhor se ajusta aos dados experimentais. No entanto, a pH 8 (Figura 23) verifica-se que de um modo geral os

dados experimentais se ajustam bem quer à equação de Langmuir quer à de Freundlich, sendo este ajuste comprovado pelos baixos valores de χ^2 que são também bastante próximos para as equações de Langmuir e de Freundlich. Estes resultados parecem indicar que a pH 8 a adsorção em multicamada não será tão significativa, devido à presença exclusiva da forma desprotonada da molécula de ácido clofíbrico. Comparando os valores de χ^2 obtidos para o ajuste aos dados a pH 3, com os valores obtidos a pH 8 verifica-se que estes são bastante inferiores, revelando um melhor ajuste aos modelos testados.

6. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os carvões activados comerciais ensaiados removem eficientemente o ácido clofíbrico em solução aquosa. Sendo que o carvão CP apresenta maior eficiência de remoção em todos os sistemas estudados, facto que se explica pelo maior volume de microporos deste carvão.

Os resultados cinéticos apresentaram um bom ajuste à equação de pseudo-segunda ordem, sempre com coeficientes de determinação maiores ou iguais a 0,999. Os ajustes ao modelo de difusão intrapartícula revelaram que nos sistemas a pH 3 não se têm o primeiro patamar, correspondente à difusão externa, o que indica que adsorção na superfície externa ocorre muito rapidamente, atingindo-se quase instantaneamente a difusão intrapartícula. Este ajuste permitiu também verificar que a difusão intrapartícula é muito mais rápida a pH 3 (25 minutos iniciais) do que a pH 8 (mais de 3 horas e meia). Estes resultados estão de acordo com a maior velocidade inicial, do carvão VP, obtida pelo ajuste da equação de pseudo-segunda ordem a pH 3.

Os ensaios de equilíbrio confirmam os efeitos da influência da dureza da água e do pH da solução obtidos nos estudos cinéticos. De um modo geral as isotérmicas obtidas para a adsorção do ácido clofíbrico apresentaram um bom ajuste à equação de Freundlich em todos os sistemas ensaiados, uma vez que se obtiveram isotérmicas do tipo F. Contudo, a isotérmica de adsorção do ácido clofíbrico no carvão CP a pH 3 em água mili-Q é do tipo S apresentando um melhor ajuste à equação DA.

No estudo da influência da dureza da água na adsorção do ácido clofíbrico nos carvões comerciais os resultados permitem concluir que a presença de iões Ca^{2+} e Mg^{2+}, responsáveis pelo aumento da dureza das águas sintéticas, afectaram significativamente a adsorção deste composto a pH 3 e a pH 8. O aumento da dureza da água contribui para o aumento da eficiência de remoção por parte dos carvões, sendo este efeito mais marcado no carvão CP, muito possivelmente porque este apresenta menor volume de mesoporos do que o VP. O aumento da dureza da água contribuirá para a diminuição do comprimento de Debye da molécula de ácido clofíbrico, logo quanto menor o volume de mesoporos do carvão mais significativo é o efeito da dureza no processo de adsorção do ácido clofíbrico. Será, portanto, esta a razão por que se nota em maior escala o efeito da dureza no carvão CP do que no VP, uma vez que este último apresenta maior volume de mesoporos e nesse caso o acesso das moléculas aos microporos está facilitado, contrariamente ao que se verifica no carvão CP, que apresentando uma mesoporosidade pouco desenvolvida, leva a que hajam maiores constrangimentos no acesso aos microporos. Este efeito é mais visível a pH 8 porque para este pH as moléculas de ácido clofíbrico estão desprotonadas e consequentemente terão maiores dimensões resultantes de uma maior esfera de solvatação. Pela análise das isotérmicas

também se pode observar que o aumento da dureza da água provoca um aumento da afinidade entre o ácido clofíbrico e o carvão, sendo esse feito menos significativo no carvão VP.

No que respeita à influência do pH verificou-se uma diminuição abrupta na eficiência de remoção quando se aumenta o pH de 3 para 8, esta diminuição parece estar directamente relacionada com a muito maior da solubilidade do ácido clofíbrico a pH 8 (mais do dobro quando comparada com a solubilidade a pH 3), o que implica que a molécula tenha maior afinidade para a solução desfavorecendo o processo de adsorção. Outra razão que ajuda a explicar esta diminuição da eficiência de remoção é a presença exclusiva da forma desprotonada da molécula a pH 8, que têm uma maior energia de solvatação e consequentemente uma maior esfera de solvatação.

Este conjunto de resultados permite concluir que para maximizar a eficiência numa possível aplicação real para remover o ácido clofíbrico, o carvão CP apresenta-se como uma melhor solução, uma vez que adsorverá maiores quantidades de ácido clofíbrico, e que o aumento da dureza da água terá uma maior contribuição para o melhoramento do seu desempenho principalmente a pH 8.

7. Perspectivas de trabalho futuro

- No ponto de vista académico foi muito importante o estudo da adsorção de um contaminante emergente da classe dos PPCPs em carvões activados, porém, seria muito interessante realizar o estudo de adsorção simultânea de mais compostos desta classe de poluentes, uma vez que nas águas para tratamento nas ETARs não vamos ter exclusivamente o ácido clofíbrico, mas sim uma mistura de vários compostos. Deste modo, seria possível avaliar eventuais adsorções competitivas e a eficiência efectiva dos materiais numa água sintética cuja composição seria mais próxima da realidade das estações de tratamento.
- Uma vez que os resultados obtidos no decorrer da presente tese revelaram um efeito significativo da dureza da água e do pH na adsorção de ácido clofíbrico em carvões activados, seria interessante realizar estudo com outros poluentes desta classe (ex: ibuprofeno e paracetamol).
- Testar outros tipos de carvões com químicas superficiais mais distintas, por exemplo carvões com uma química superficial ácida, e mesmo carvões obtidos laboratorialmente a partir de desperdícios.
- O estudo do efeito da dureza da água ainda têm muito por desvendar, seria interessante aprofundar mais a questão do comprimento de Debye e tentar calcular o seu valor para as moléculas dos compostos estudados. Seria também interessante em vez de se aumentar a dureza, por adição de iões de cálcio e magnésio, aumentar a força iónica através da adição de outros iões, uma vez que também não é desejável ter águas muito duras a saída das ETARs.
- Apesar do enorme erro associado ao estudo a baixas concentrações e ao facto de ser necessários outro tipo de equipamentos para medir as concentrações, seria muito interessante trabalhar na gama de concentrações próximas da realidade dos sistemas de tratamento de águas, de forma a avaliar as potencialidades destes carvões em condições mais próximas das reais.
- No sentido de avaliar a afinidade do ácido clofíbrico para os carvões ensaiados a diferentes pH e água de dureza distinta, poder-se-á saturar o carvão com o ácido clofíbrico, nas diferentes condições experimentais, e proceder à análise termogravimétrica dos carvões saturados.

8. Bibliografia

1. Buser, Hans-Rudolf e Muller, Markus D., "Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea," Environmental Science And Technology Vol. 32, No. 1 (1998), pgs. 188-192.
2. Janet Raloff, "Drugged Waters," Science News Vol. 153, No. 12 (March 21, 1998), pgs. 187-189.
3. Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C, e Jørgensen S.E., "Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment A Review," Chemosphere Vol. 36, No. 2 (1998), pgs. 357-393.
4. Hartmann A., Alder, Alfredo C., Koller,T. e Widmer, Rosa M., "Identification of Fluoroquinone Antibiotics as the Main Source of umuC Genotoxicity in Native Hospital Wastewater," Environmental Toxicology And Chemistry Vol. 17, No. 3 (1998), pgs. 377-382.
5. Hignite, C. e Azarnoff, D.L., "Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicyclic acid in sewage water effluent", Life Sciences Vol. 20, No. 2 (January 15, 1977), pgs. 337-341.
6. Stan, H.J. e Heberer, T., "Pharmaceuticals in the Aquatic Environment," Analusis Magazine Vol. 25, No. 7 (1997), pgs. M20-M23.
7. Dezotti, M. e Bila, D.M., " Fármacos no meio ambiente", Quim. Nova, Vol. 26, No. 4, 523-530, 2003.
8. Buser, H. R., M. D. Muller, Theobald, N. (1998). "Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea." Environmental Science & Technology 32(1): 188-192.
9. Jones, O. A. H., N. Voulvoulis, Lester J.N. (2001). "Human pharmaceuticals in the aquatic environment - A review." Environmental Technology 22(12): 1383-1394.
10. Debska, J., A. Kot-Wasik, Namiesnik, J. (2004). "Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment." Critical Reviews in Analytical Chemistry 34(1): 51-67.
11. Zorita, S., L. Martensson, Mathiasson L. (2009). "Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden." Science of the Total Environment 407(8): 2760-2770.
12. Daughton, C. G. and T. A. Ternes (1999). "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?" Environ Health Perspect 107(Suppl 6).
13. Hamann, C. J., McEwen, J., & Myers, A. (1990). "Guide to selection of water treatment processes. In F. Pontius, Water quality and treatment: a handbook of community water supplies." (pp. 157-187). USA: 4th Edition, American Water Works Association, McGraw-Hill.
14. Helmer, R., Hespanhol,I. (1997). "Water pollution control: a guide to the use of water quality management principles" (Capítulo 3). E & FN Spon.

15. Carvalho, A. P., M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M. Brotas de Carvalho (2004). "Activated carbons from cork waste by chemical activation with K2CO3: Application to adsorption of natural gas components." Carbon 42(3): 672-674.
16. Mestre, A. S., Pires J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P. (2007). "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen." Carbon 45(10): 1979-1988.
17. Mestre, A. S., M. L. Pinto, Pires J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P. (2010). "Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons." Carbon 48(4): 972-980.
18. Ruiz, B., I. Cabrita, Mestre, A.S., Parra, J.B., Pires, J., Carvalho, A.P.,Ania, C.O. (2010). "Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution." Applied Surface Science 256(17): 5171-5175.
19. Mohan, D., K. P. Singh, Sinha S., Gosh, D. (2005). "Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials." Carbon 43(8): 1680-1693.
20. Babel, S. e T. A. Kurniawan (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review." Journal of Hazardous Materials 97(1-3): 219-243
21. Environmental Protection Agency, 2001. A Citizen's Guide to Activated Carbon Treatment, EPA**:** EPA 542-F-501-020.
22. Stumpf, M., T. A. Ternes, Wilken, R.D., Rodrigues, S.V., Baumann, W. (1999). "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil." Science of the Total Environment 225(1-2): 135-141.
23. Emblidge, J. e DeLorenzo, M. (2006). "Preliminary risk assessment of the lipid-regulating pharmaceutical clofibric acid, for three estuarine species." Environmental Research. 100: 216–226.
24. Winkler, M., Lawrence, J. e Neu, T. (2001). "Selective degradation of ibuprofen and clofibric acid in two model river biofilm systems." Water Research. 35: 3197–3205.
25. Zuccato E, Calamari D, Natangelo M, Fanelli R. (2000) "Presence of therapeutic drugs in the environment." The Lancet, Volume 355, Issue 9217, Pages 1789 – 1790.
26. Metcalf e Eddy (2003). "Wastewater Engineering: treatment and reuse". 4ª Edição, McGraw-Hill. New York, EUA, pp. 661-893.
27. Schulman, L. J.; Sargent, E. V.; Naumann, B. D; Faria, E. C.; Dolan, D. G e Wargo, J. P. (2002). "A human health risk assessment of pharmaceuticals in the aquatic environment." Human and Ecological Risk Assessment 8(4): 657-680.
28. Heberer, T. e H. J. Stan (1997). "Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water." International Journal of Environmental Analytical Chemistry 67(1-4): 113-123.
29. Cleuvers, M. (2004). "Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. Ecotoxicology and Environmental Safety."34: 309 - 315.

30. Ferrari B., Paxéus N., Lo Giudice R., Pollio A. e Garric J. (2003). "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac." Ecotoxicology and Environmental Safety 55(3): 359-370.
31. Henschel K.P., Wenzel A., Diedrich M. e Fliedner A. (1997). "Environmental hazard assessment of pharmaceuticals." Regulatory Toxicology and Pharmacology 25(3): 220-225.
32. Triebskorn, R., Casper, H., Heyda, A., Eikemper, R., Köhler, H. R. e Schwaiger, J. (2004). “Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac - Part II.” Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*. 68: 151–166.
33. Wurts W.A. (1993) “Understanding water hardness.” World Aquaculture, 24(1): 18.
34. Abdalla, K.V, Cavalcante, P.R., Neto, J.P., Barbieri, R. e Mesquita Neto, M.C. (2010) “Avaliação da dureza e das concentrações de calico e magnésio em águas subterrêneas da zona urbana e rural do município de Rósario-MA.” XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços.
35. Weiner, E. R. (2000). “Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals”, Lewis Pub.
36. Figueiredo, P. “Adsorção de iboprufeno e ácido clofíbrico em carvões activados.” FCT-UNL (2012). Tese de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica.
37. Xie, W.-H., W.-Y. Shiu, et al. (1997). "A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater." Marine Environmental Research 44(4): 429-444.
38. Marsh, H. e Rodríguez-Reinoso, F. (2006). “Activated carbon”, Elsevier.
39. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª Edição, John Wiley and Sons, Inc., 2005. Vol.4, pp .741-746.
40. Rodriguez-Reinoso, F.; in: W. Patrick Jr. (Ed.), Porosity in Carbons: Characterization and Applications, Londres: Edward Arnold 1995, Cap: 10
41. Manocha, Satish M. “Porous Carbons.” Sadhana Vol. 28, Parts 1 e 2, Frebraury/April 2003, pp 335-348.
42. Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2004) “Adsorption of phenolic compounds by activated carbon.” Chemosphere 58 (2005) 1049–1070.
43. Gürses, A.; Docgar, C.; Karaca, S.; Açikyildiz, M.; Bayrak, R. (2005) “Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye”. Journal of Hazardous Materials B131 p.254–259.
44. Mohammad-Khah, A. e R. Ansari, R. (2009) “Activated Charcoal: Preparation, characterization and applications.” International Journal of ChemTech Research, Vol.1, No.4, pp 859-864.
45. Di Bernados, L. e Dantas, A. “Métodos e Técnicas de Tratamento de Água”, 2ª Edição, RIMA, 2005
46. Babel, S. and T. A. Kurniawan (2003). "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review." Journal of Hazardous Materials 97(1-3): 219-243.

47. Crini, G. (2006). "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review." Bioresource Technology 97(9): 1061-1085.
48. Ahmaruzzaman, M. (2008). "Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review." Advances in Colloid and Interface Science 143(1-2): 48-67.
49. Chang, H. S., K. H. Choo, Lee, B., Choi, S.J. (2009). "The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water." Journal of Hazardous Materials 172(1): 1-12.
50. Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M., Parra, J.B., Carvalho, A.P., Ania, C.O.(2008) “Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure.” Bioresource Technology, Volume 100, Issue 5, Pages 1720–1726
51. Mestre, A.S, Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M.L., Matos, I.,Fonseca I.M., Carvalho, A.P. (2011) “Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K2CO3: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution.” Bioresource Technology, Volume 102, Issue 17,Pages 8253–8260.
52. Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Ania, C.O. (2010) “Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues.” Chemical Engineering Journal, Volume 163, Issue 3, Pages: 249-255.
53. Chattoraj, D. K. e Birdi, K.S. “Adsorption and the gibbs surface excess.” Plenum Press, Nova Iorque, 1984.
54. Smith, J.M. “Chemical Engineering Kinetics.” 3ª Edição, McGraw-Hil, Nova Iorque, 1981, pp 310-321.
55. Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J. e Lu, G.Q. (2002) “Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon.” J.Phys. Chem. B106 p.10935 – 10943.
56. Mittal, A., Gajbe, V., e Mittal, J. (2008) "Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methy Violet through adsorption over granulated waste materials." Journal of Hazardous Materials, vol. 150, pp. 364–375.
57. Lagergren, S. Y. (1898). “Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.”
58. Ho, Y. S. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems." Journal of Hazardous Materials 136(3): 681-689.
59. Weber, W.J., Morris, J.C. (1963) “Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit.Eng. Div. ASCE 89: 31–60.
60. Moreno-Castilla, C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials." Carbon 42(1): 83-94.
61. Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinium." Journal of the American Chemical Society 40: 1361-1403.
62. Juang, R. S., Wu,F. C., Tsen, R.L (1996). "Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers." Journal of Chemical and Engineering Data 41(3): 487-492.

63. Clayton, W. (1926). "Capillary and colloid chemistry". By Prof. H. Freundlich. Translated by H. Stafford Hatfield, B.Sc., Ph.D. pp. xv+883. London: Methuen and Co., Ltd., 1926. Price: 50s." Journal of the Society of Chemical Industry 45(44): 797-798.
64. Mestre, A.S. "Carvões activados a partir da cortiça: Avaliação das potencialidades para tratamento e análise de águas contaminadas." FCUL (2009). Tese de Doutoramento em Química.´
65. Pinto, M.L., Mestre, A.S., Carvalho, A.P., Pires, J. "Comparison of Methods to Obtain Micropore Size Distributions of Carbonaceous Materials from CO2 Adsorption Based on the Dubinin-Radushkevich Isotherm.", Ind. Eng. Chem. Res. (2010, 49, 4726–4730
66. Nghiem, L.D., Schager, A.I. e Elimelech, M. "Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane.", Journal of the Membrane Science 286 (2006) 52–59.

A. Anexos

A.1 Preparação as águas sintéticas

Um valor de 100 mg L^{-1} de $CaCO_3$ deve representar uma concentração de cálcio livre de 40 mg L^{-1} (valor obtido pela divisão da quantidade de $CaCO_3$ por 2,5), isto se a dureza for causada somente pela presença de cálcio. Da mesma forma, uma quantidade de $CaCO_3$ de 100mg L^{-1} corresponde a 24 mg L^{-1} de magnésio (dividindo o valor de $CaCO_3$ por 4.12). Estes valores de divisão são obtidos com base nas massas molares do $CaCO_3$, Ca^{2+} e Mg^{2+}, que são 100,087 g mol^{-1}, 40,078 g mol^{-1} e 24,305 g mol^{-1} respectivamente. Obtendo-se os seguintes ratios molares:

$$\frac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} = \frac{100{,}087}{40{,}078} = 2{,}497 \qquad \frac{M_{CaCO_3}}{M_{Mg}} = \frac{100{,}087}{24{,}305} = 4{,}118$$

Então temos que, para o cálculo da dureza total, as concentrações de iões de cálcio e magnésio são convertidas em concentrações equivalentes de $CaCO_3$ pela Equação 17 (Weiner, 2000).

$$Dureza\ total\ (como\ CaCO_3) = 2{,}497[Ca^{2+}, mg.L^{-1}] + 4{,}118[Mg^{2+}, mg.L^{-1}]$$

Equação 17

Para o estudo em questão a relação molar do cálcio e o magnésio é de 1,5

$$\frac{[Ca^{2+}]}{[Mg^{2+}]} = 1{,}5$$

A.2 Análise ICP-MS

Tabela 17 - Concentração dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} obtidas pela análise ICP-MS das diferentes águas sintéticas utilizadas no estudo da influência destes iões na adsorção do ácido clofíbrico.

	$[CaCO_3]$ (mg L^{-1})	$[Ca^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[Mg^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[CaCO^3]_{calc.}$ (mg L^{-1})
Amostra pH 8	80	19,17	5,19	69,24
	200	43,41	13,64	164,56

Tabela 18 - Concentração dos iões Ca^{2+} e Mg^{2+} obtidas pela análise ICP-MS das diferentes amostras utilizadas no estudo da influência destes iões na adsorção do ácido clofíbrico [36].

	$[CaCO_3]$ (mg L^{-1})	[clof] (mg L^{-1})	$[Ca^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[Mg^{2+}]$ (mg L^{-1})	$[CaCO_3]_{calc.}$ (mg L^{-1})
Amostra CP; pH3	80	0	18,90	5,58	69
		120	17,67	5,33	65
	200	0	44,34	14,30	167
		120	44,53	14,14	166

A.3 Rectas de Calibração

A.3.1 Água mili-Q, 0 mg L^{-1} de $CaCO_3$; pH 3

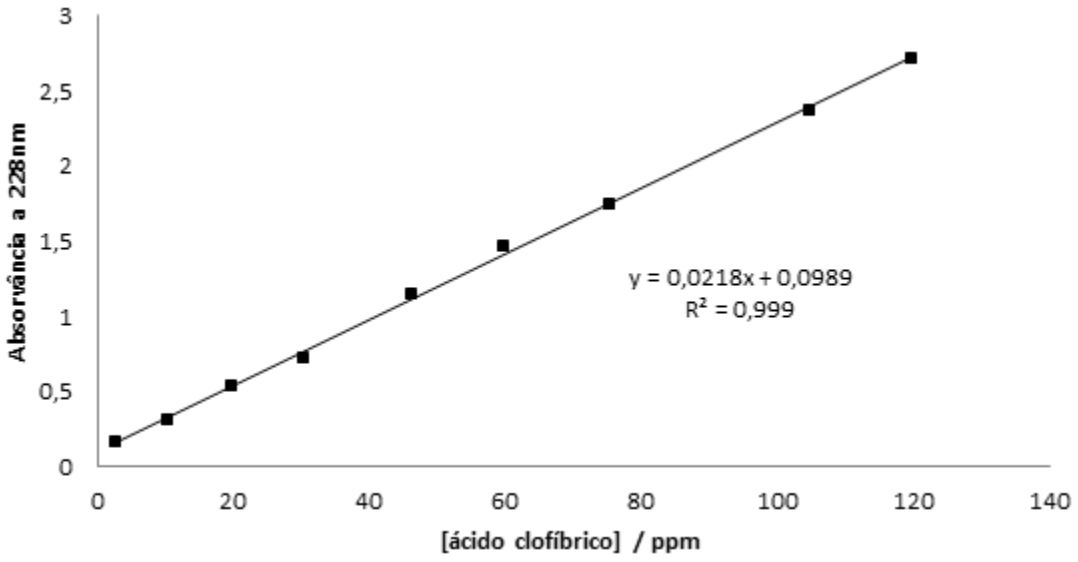


Figura 24 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q (W).

A.3.2 Água moderadamente dura, 80 mg L^{-1} de $CaCO^3$; pH 3

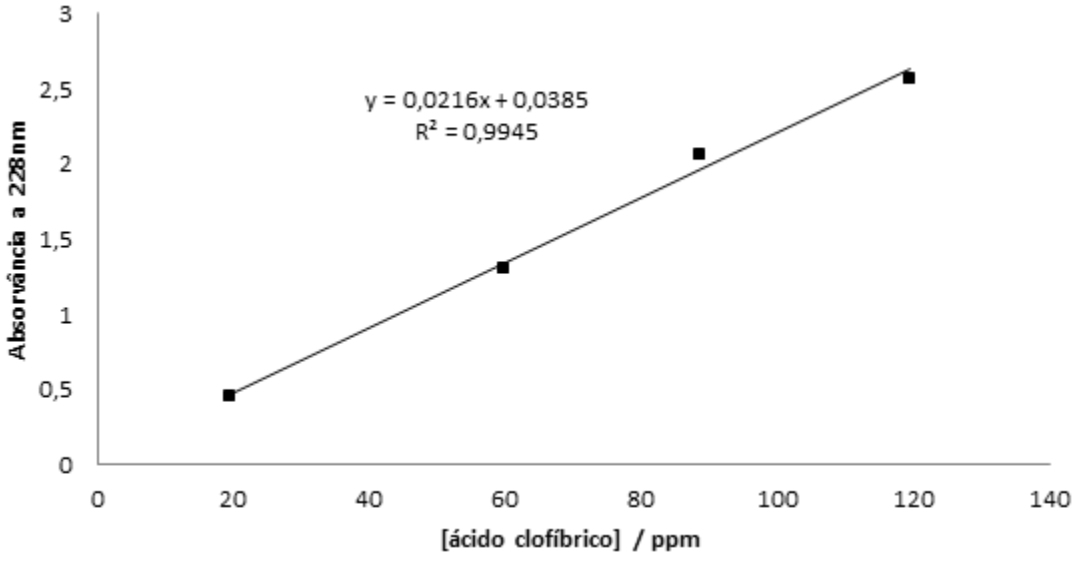


Figura 25 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L^{-1} $CaCO_3$.

A.3.3 Água dura, 200 mg L^{-1} de $CaCO^3$; pH 3

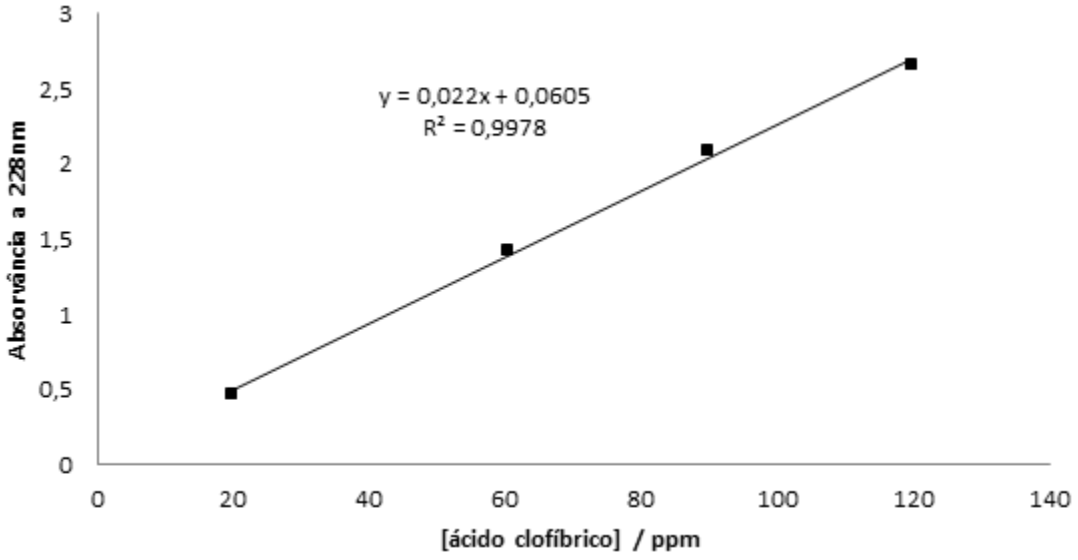


Figura 26 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água dura 200 mg L^{-1} $CaCO_3$.

A.3.4 Água mili-Q, 0 mg L^{-1} de $CaCO_3$; pH 8

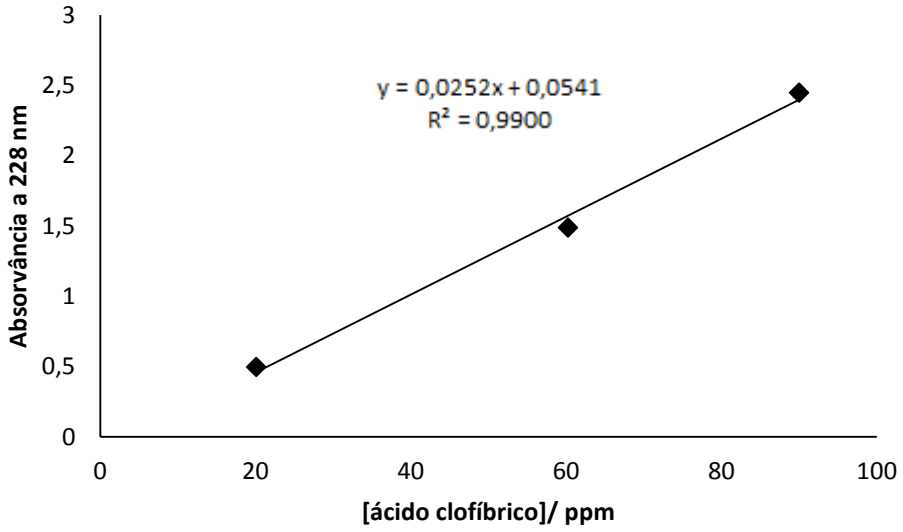


Figura 27 - Recta de calibração quando o estudo é feito com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água mili-Q (W).

A.3.5 Água moderadamente dura, 80 mg L^{-1} de $CaCO_3$; pH 8

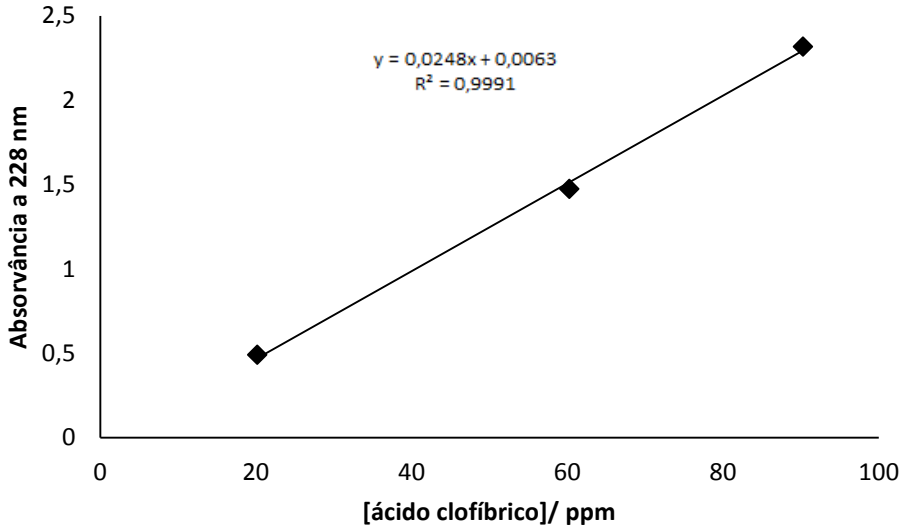


Figura 28 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água moderadamente dura 80 mg L^{-1} $CaCO^3$

A.3.6 Água dura, 200 mg L^{-1} de $CaCO_3$; pH 8

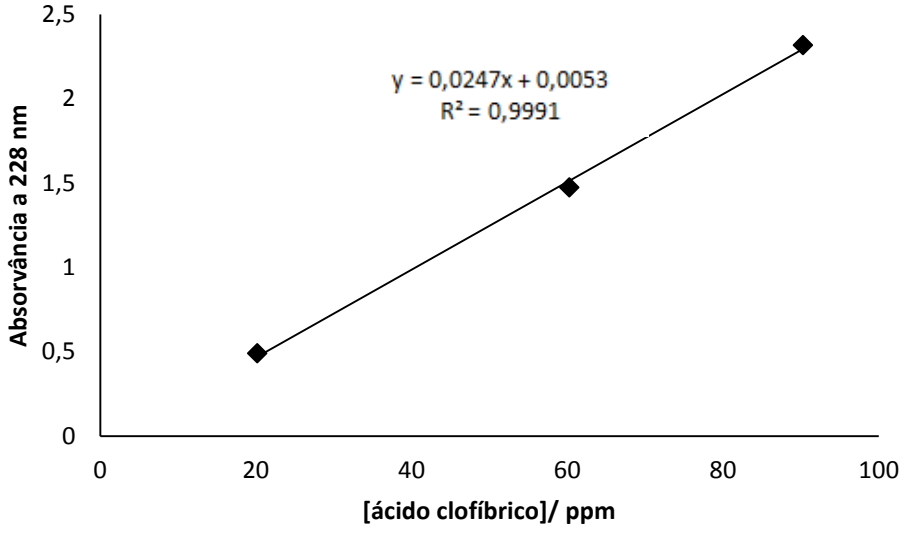


Figura 29 - Recta de calibração quando o estudo é realizado com o comprimento de onda de 228nm para a determinação da quantidade de ácido clofíbrico em solução a partir de água dura 200 mg L^{-1} $CaCO^3$.

A.4 Ajustes não lineares da isotérmica do sistema carvão CP, pH 3 e água mili-Q (W)

Tabela 19 - Parâmetros das isotérmicas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Temkin, Dubinin-Astakhov obtidos pelo ajuste não linear para a adsorção de ácido clofíbrico a partir de águas com diferentes graus de dureza a 30ºC no carvão activado CP, coeficientes de determinação ajustados ($\bar{R}^2$), a análise não linear do teste qui-quadrado, χ^2, e o o qui-quadrado reduzido, χ^2 *reduzido* - adaptado de [36].

Parâmetros	
Equação de Langmuir	
q_m (mg g^{-1})	470.1
K_L (dm^3 mg^{-1})	0.021
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	0.808
χ^2	75.5
$\chi^2_{Reduzido}$	2323.0
Equação de Freundlich	
$1/n_F$	0.49
K_F (mg$^{1-1/n}$(L)$^{1/n}$ g^{-1})	33.3
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	0.755
χ^2	90.2
$\chi^2_{Reduzido}$	2967.3
Equação de Redlich-Peterson	
K_R (dm^3 g^{-1})	6.2
a_R (dm^3 mg^{-1})	6.30E-06
b_R	2.590
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	0.843
χ^2	61.2
$\chi^2_{Reduzido}$	1903.3
Equação de Toth	
k_1	5.9
k_2	6.28E-15
n_T	8.27
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	0.857
χ^2	58.7
$\chi^2_{Reduzido}$	1739.3
Equação de Temkin	
b	21.1
A	0.148
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	0.815
χ^2	77.1
$\chi^2_{Reduzido}$	2239.5
Equação de DA	
N_{am} (mg g^{-1})	331.1
E_s (kJ mol^{-1})	8655.5
n_{DA}	5.74
$\bar{R}^2_{Ajustado}$	**0.91**
χ^2	**17.0**
$\chi^2_{Reduzido}$	**1220.1**

A.5 Tabelas dos ensaios de adsorção em fase líquida

A.5.1 Adsorção de ácido clofíbrico – Carvão VP

A.5.1.1 Cinéticas de adsorção

Tabela 20 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico respectivamente nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200), a pH 3. T= 30˚C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

pH 3					
W		W80		W200	
Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})
0,017	101,427	0,0167	95,269	0,0167	129,192
0,05	103,068	0,05	109,500	0,05	130,323
0,0083	120,244	0,0083	112,427	0,0083	131,844
0,1667	117,079	0,1667	121,331	0,1667	132,258
0,5	117,655	0,333	123,167	0,333	134,192
1	121,407	0,5	124,198	0,5	131,702
2	126,384	1	125,996	1	130,747
3	127,180	2	125,432	2	131,702
4	124,930	3	126,008	3	134,192
6	126,267	4	122,815	4	132,258
17	121,216	6	126,697	6	131,844
24	116,702	17	119,507	17	130,323
		24	121,291	24	129,192

Tabela 21 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico respectivamente nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200), a pH 8. T= 30˚C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

pH 8					
W		W80		W200	
Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})
0,0167	32,882	0,0167	40,568	0,0167	65,532
0,05	38,796	0,05	48,524	0,05	74,782
0,0083	37,727	0,0083	55,758	0,0083	77,307
0,1667	47,086	0,1667	64,821	0,1667	79,968
0,333	52,627	0,333	66,781	0,333	86,995
0,5	51,714	0,5	67,386	0,5	90,041
1	58,475	1	69,129	1	89,719
2	57,628	2	72,985	2	94,106
3	56,210	3	76,490	3	93,597
4	55,642	4	77,302	4	100,842
6	59,448	6	76,222	6	97,973
17	56,289	17	73,851	17	89,675
24	53,773	24	78,495	24	95,068

A.5.1.2 Isotérmicas de adsorção

Tabela 22 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para as águas mili-Q (W) e Dura (W200), a 30ºC e pH 3.

pH 3			
W		W200	
C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})
0	28,551	0	31,118
9,755	74,255	7,109	82,360
24,705	102,282	21,514	112,146
37,763	118,645	33,714	130,404
52,723	160,403	55,795	156,769
73,792	180,035	75,327	198,005
97,397	244,835	105,341	273,586
122,431	283,459	136,432	275,063

Tabela 23 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para as águas mili-Q (W) e Dura (W200), a 30ºC e a pH 8.

pH 8			
W		W200	
C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})
1,173	28,236	1,626	27,263
25,244	50,924	13,504	68,040
50,313	64,644	38,696	81,063
76,731	66,468	58,067	90,136
91,343	75,236	79,561	96,264
102,638	77,718	93,734	101,861
133,197	75,444	125,232	117,815
162,509	78,885	157,024	115,225

A.5.2 Adsorção de ácido clofíbrico – Carvão CP

Tabela 24 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico respectivamente nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200), a pH 3. T= 30˚C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

pH 3					
W		W80		W200	
Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})
0,0167	110,449	0,0167	105,887	0,0167	106,230
0,050	124,240	0,050	125,016	0,050	131,691
0,0833	131,104	0,0833	132,979	0,0833	136,213
0,1667	127,572	0,1667	150,667	0,1667	148,874
0,333	132,543	0,333	153,982	0,333	152,839
0,500	138,906	0,500	144,918	0,500	160,986
1	139,478	1	163,154	1	163,148
2	137,033	2	158,317	2	167,017
3	135,583	3	164,275	3	165,890
4	138,050	4	155,986	4	169,678
6	134,603	6	160,049	6	170,930
24	130,985	24	163,095	24	175,133

Tabela 25 - Dados das cinéticas de adsorção de ácido clofíbrico respectivamente nas águas mili-Q (W), moderadamente dura (W80) e dura (W200), a pH 8. T= 30˚C para uma concentração inicial constante de 120ppm.

pH 8					
W		W80		W200	
Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})	Tempo (h)	q_e (mg g^{-1})
0,0167	26,107	0,0167	67,399	0,016667	83,560
0,05	31,392	0,05	79,116	0,05	97,462
0,0083	34,052	0,0083	80,239	0,008333	108,701
0,333	53,180	0,1667	97,134	0,166667	116,100
0,5	55,307	0,333	103,914	0,333333	124,884
1	57,480	0,5	111,942	0,5	127,852
2	57,229	1	115,124	1	137,043
3	60,594	2	121,215	2	140,604
4	60,133	3	125,061	3	141,799
6	61,918	4	129,549	4	142,142
17	64,186	6	126,251	6	143,551
24	62,470	17	132,572	17	148,053
		24	124,638	24	146,030

Tabela 26 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para as águas mili-Q (W) e Dura (W200), a 30ºC e a pH 3.

pH 3			
W		W200	
C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})
0,000	29,491	0,000	30,273
13,500	70,718	0,182	88,948
25,068	98,248	3,182	132,765
29,727	139,787	7,568	170,929
43,545	258,512	24,955	260,262
58,114	307,00	40,318	267,793
90,288	300,486	63,182	287,776
118,114	306,131	86,477	319,079
		111,477	329,812

Tabela 27 - Dados das isotérmicas de adsorção de equilíbrio de ácido clofíbrico respectivamente para as águas mili-Q (W) e Dura (W200), a 30ºC e a pH 8.

pH 8			
W		W200	
C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	C_e (mg g^{-1})	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})
1,964	26,426	0,781	28,257
28,281	45,896	4,101	82,652
52,383	63,229	17,567	113,457
76,059	69,802	34,735	124,698
91,087	74,504	62,032	139,719
103,926	72,330	79,260	161,853
132,358	87,839	110,597	192,315
161,650	94,686	138,168	205,929

A.6 – Comunicação aceite para a apresentação em painel na 37ª Reunion Ibérica de Adsorción (RIA) em Sevilha, Espanha, 2012.

EFFECT OF SOLUTION PH AND WATER HARDNESS ON THE ADSORPTION OF CLOFIBRIC ACID ONTO ACTIVATED CARBON

André Nabiço[1], Isabel M. Fonseca[1], Ana S. Mestre[2] and Ana P. Carvalho[2]

[1] *Departamento de Química, REQUIMTE, CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal*

[2] *Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal*

Introduction

Natural waters are composed by soluble and insoluble materials that can have organic or inorganic origin. It is well known that the presence of humic acids can lower the adsorption efficiency of activated carbons due to pore blocking; however the effect of water hardness is not so well documented. The water hardness is a measurement of the amount of minerals present, being calcium and magnesium salts the most common, and is usually reported as an equivalent quantity of calcium carbonate [1].

Since advanced water treatment technologies employing activated carbon are used in waters with very distinct hardness degrees and with pH of around 8, the study of the influence of water hardness on the adsorption of micro-pollutants is a very pertinent and useful issue. The evaluation of the solution pH effect, along with the water hardness, is also crucial since organic molecules may be present in water streams in different forms depending on the solution pH and consequently interacting with the carbon surfaces in distinct ways.

Clofibric acid was selected as target compound due to its recalcitrant behavior in conventional and advanced water treatment technologies [2-4].

Materials and Methods

The textural characterization of the activated carbon VP was made by N_2 and CO_2 adsorption at -196 and 0 ºC, respectively, and its surface chemistry was characterized by the determination of the pH at the point of zero charge.

The activated carbon sample was evaluated as adsorbent of clofibric acid from liquid phase by kinetic and equilibrium studies. The solutions were prepared with ultra-pure water spiked with increasing amounts of Mg^{2+} and Ca^{2+}. For the preparation of the synthetic waters with different

hardness, the salts $CaCl_2.2H_2O$ and $MgCl_2$ were added to ultra-pure water, and a molar ratio $[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$ of 1.5 was always respected. The residual concentration of clofibric acid after contact with the activated carbons was evaluated by UV-vis spectrophotometry.

Results and Discussion

The activated carbon assayed has an apparent surface area of 758 m^2g^{-1} and is an essentially microporous solid with similar percentage of ultra and supermicropores. The pH at the point of zero charge of 9.8 reveals that this carbon has a basic surface chemistry.

The kinetic results reveal that, when clofibric acid is diluted in deionized water the increase of solution pH from 3 to 8 leads to a very significant decrease of the removal efficiency (from a removal efficiency $>$ 90 % to $\approx$ 40 %). This great decrease on the removal efficiency was previously attributed to the higher solvation energy of the deprotonated form of clofibric acid, that is the one present at pH 8, while at pH 3 the predominant form is the protonated one [5].

The increase of water hardness (80 and 200 eq. $CaCO_3$ mg dm^{-3}) leads to the increase of the removal efficiency when solutions with a pH around 3 are used. However, the preliminary results obtained with solutions made with water skipped with 80 eq. $CaCO_3$ mg dm^{-3} presenting a pH of 8, revealed that the introduction of the salts responsible for the increase of water hardness, to obtain moderately hard water, does not have a significant effect on the kinetic curve of the clofibric acid removal. So, the effect of water hardness in the adsorption of clofibric acid at pH 8 is still not clear.

Since this is an ongoing work, the studies will continue in order to determine the kinetic curve at pH 8 also in hard water and by the determination of the equilibrium isotherms in the several experimental conditions under study. For now only a commercial activated carbon was evaluated but the study will be extend also to a lab-made activated carbon sample.

Acknowlegements

This work was supported by FCT pluriannual programme of CQB through strategic project PEst-OE/QUI/UI0612/2011. A.S. Mestre thanks AdI for a Post-Doc grant (QREN- 5523-Watercork). The authors thank Quimitejo for the supply of carbon.

References

[1] Troise FL, Todd DK, Leeden FVD. The water encyclopedia. 2nd ed. USA: Lewis Publishers; **1990**.
[2] Ternes TA. *Water Research* **1998**, 32, 3245-60.
[3] Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch H-J, Haist-Gulde B, et al. *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 3855-63.
[4] Matamoros V, García J, Bayona JM. *Water Research* **2008**, 42, 653-60.
[5] Mestre AS, Pinto ML, Pires J, Nogueira JMF, Carvalho AP. *Carbon* **2010**, 48, 972-80.

A.6.1 – Poster apresentado na 37ª Reunion Ibérica de Adsorción (RIA) em Sevilha, Espanha, 2012.

Effect of water hardness and pH on clofibric acid adsorption onto activated carbons

André Nabiço[1,2], Isabel M. Fonseca[1], Ana S. Mestre[2], Ana P. Carvalho[2]

[1] Departamento de Química, REQUIMTE, CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

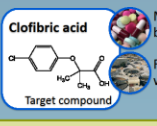
[2] Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

Introduction

Water hardness and pH can affect the contaminants adsorption onto activated carbons

Solubility of the contaminant	Ionic strength of the solution	Solution pH
Influences (increasing or decreasing) the contaminant concentration	- controls attractive/repulsive electrostatic adsorbent-adsorbate interactions - Interactions can be reduced due to the shielding effect of the surface charge produced by the added salt	Speciation of the pollutants depends on pH value

Clofibric acid



Target compound

Metabolite and active ingredient of blood lipid regulators [1]

Recalcitrant behaviour in conventional water treatment technologies [2-4]

Objectives

To evaluate the effect of water hardness and pH on the clofibric acid adsorption onto activated carbons commercialized for water treatment.

Experimental

Commercial Activated Carbons (CP e VP)

Characterization

- N_2 isotherms at -196 °C
- pH at the point of zero charge (pH_{PZC})

Clofibric acid adsorption from solution

W – ultra-pure water
W80 – moderately hard water with 80 mg dm^{-3} $CaCO_3$
W200 – hard water with 200 mg dm^{-3} $CaCO_3$
Hard water was prepared with $CaCl_2$ and $MgCl_2$

pH 3
pH 8
pH 8 was adjusted with NaOH

Kinetic assays

C_0 = 120 mg dm^{-3}
T = 30 °C
6 mg adsorbent/9 cm^3 solution

Analysis by UV-vis spectrophotometry at 228 nm

Results and Discussion

Characterization of the Activated Carbons

Nanotextural Properties and pH_{PZC} of the Activated Carbons

Sample	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\alpha\ total}$ [5,6] ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\alpha\ ultra}$ [5,6] ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{\alpha\ super}$ [5,6] ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	pH_{PZC}
CP	907	0.43	0.40	0.16	0.24	0.03	10.3
VP	758	0.43	0.30	0.15	0.15	0.13	9.8

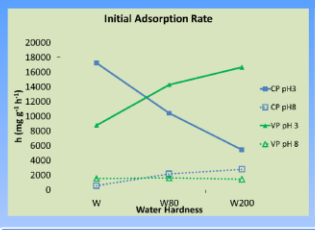
Kinetic Study

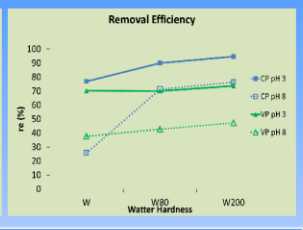
Pseudo-Second Order Clofibric Acid Adsorption Parameters for Carbon CP in Waters of Different Hardness and pH, at 30 °C

Solvent	k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	R^2	h (mg g^{-1} h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	$C_{e,calc}$ (mg dm^{-3})	re (%)
pH 3							
W	0.903	0.999	17241	0.008	138.2	27.8	76.8
W80	0.398	0.999	10417	0.015	161.9	12.1	89.9
W200	0.187	0.999	5435	0.031	170.2	6.5	94.6
pH 8							
W	0.265	0.998	566	0.081	46.2	89.2	25.7
W80	0.132	0.999	2174	0.059	128.2	34.6	71.2
W200	0.148	0.999	2793	0.049	137.2	28.5	76.3

Pseudo-Second Order Clofibric Acid Adsorption Parameters for Carbon VP in Waters of Different Hardness and pH, at 30 °C

Solvent	k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	R^2	h (mg g^{-1} h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)	$q_{e,calc}$ (mg g^{-1})	$C_{e,calc}$ (mg dm^{-3})	re (%)
pH 3							
W	0.549	0.999	8772	0.014	126.4	35.7	70.2
W80	0.902	0.999	14286	0.009	125.8	36.1	69.9
W200	0.950	0.999	16667	0.008	132.5	31.7	73.6
pH 8							
W	0.332	0.998	1534	0.044	67.9	74.7	37.7
W80	0.275	0.999	1626	0.047	76.9	68.7	42.7
W200	0.199	0.999	1435	0.059	84.9	63.4	47.2





Increase of water hardness

Initial adsorption rate		Removal efficiency	
pH 3	pH 8	pH 3	pH 8
CP – increases VP - decreases	No significant effects	Slightly increases	CP – increases abruptly from W to W80 VP – slightly increases

Increase of solution pH

Decrease of initial adsorption rate	Decrease of removal efficiency

In pure water at pH 8 carbon CP has a different behaviour: lower removal efficiency than VP

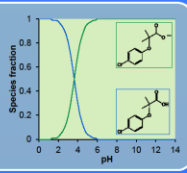
POSSIBLE CAUSES

- Increase of clofibric acid solubility – **NO**
- Competitive adsorption of ions – **NOT PROBABLE**
- Surface properties of the carbons – **PROBABLY**

A previous study [7] showed that the form of clofibric acid in solution seems to be a crucial factor for understanding its adsorption mechanism onto carbons, since the solvation energy increases from the protonated to the deprotonated form.

Final Remarks

- The increase of water hardness and pH affects the adsorption kinetic of the clofibric acid molecule.
- The two carbons assayed do not present the same trend in the initial adsorption rate with the increase of the water hardness, what may result from their different V_{meso} that will condition the diffusion of the molecules towards the adsorption active sites and also from the specific interactions between molecules and the surface groups of the carbons.
- Concerning the removal efficiency, it increases with the increasing hardness, mainly for carbon CP, and decreases for higher pH values probably due to the fact that at pH 8 the molecule is deprotonated and consequently has an higher solvation energy.
- For better understanding of the adsorption mechanism, and particularly the higher removal efficiency of VP in water at pH 8, a deeper surface chemistry characterization (ex. TPD, XPS) of both carbons will be preformed.



References

[1] Khetan S.K., Collins T.J. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2319-64. [2] Ternes T.A. *Water Research* **1998**, 32, 3245-60. [3] Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.-J., Haist-Gulde B., *et al. Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 3855-63. [4] Matamoros V., Garcia J., Bayona J.M. *Water Research* **2008**, 42, 653-60. [5] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press Inc.; **1982**. [6] Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Prado-Burguete C., McEnaney B. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91, 515-6. [7] Mestre A.S., Pinto M.L., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P. *Carbon* **2010**, 48, 972-80.

Acknowledgments This work was supported by FCT pluriannual programme of CQB through strategic project PEst-OE/QUI/UI0612/2011. Ana S. Mestre thanks AdI for a Post-Doc grant (QREN- 5523-Watercork). The authors thank Quimitejo for the supply of commercial carbon sample.

A.7 – Comunicação submetida à reunião do Grupo Español del Carbón que se realizará em Madrid em Outubro de 2013.

CLOFIBIC ACID ADSORPTION PROCESS ONTO CARBONS: EFFECT OF PH AND WATER HARDNESS

André Nabiço[1], Patrick L. Figueiredo[1], Isabel M. Fonseca[1], Ana P. Carvalho[2] and

Ana S. Mestre[2,3]

[1] Departamento de Química, REQUIMTE, CQFB, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

[2] Departamento de Química e Bioquímica and CQB, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Ed. C8, Campo Grande, 1749-016 Lisboa, Portugal

[3] REQUIMTE, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4169-007 Porto, Portugal

Palabras clave: clofibric acid, solution pH, water hardness, kinetic and equilibrium studies

Clofibric acid is the metabolite and active principle of blood lipid regulators, it was firstly found in U.S. treated wastewater in the 1970s and its occurrence in the aquatic environment has become a matter of public concern since it was found in some Berlin groundwater samples in 1992. Since these early reports clofibric acid has been detected in all sorts of water all around. Usually biologic treatment effluent presents pH values around 8 and the water hardness degree greatly depend on the geographical area. The present work aims to evaluate the effect of solution pH and water hardness in the adsorption of clofibric acid onto two activated carbons. The kinetic and equilibrium assays revealed that the higher clofibric acid removal efficiencies were attained at pH 3 and that at pH 8 water hardness degree plays a fundamental role in the adsorption process, favouring it. The textural properties of the adsorbents also affect the clofibric acid adsorption process since for the microporous sample the increase of water hardness has a great influence in both kinetic and equilibrium assays while for the micro+mesoporous carbon the variation of the water hardness did not promoted so significant changes.

Tema científico propuesto: Tema 7. Otros temas

Forma preferente de presentación: Oral